Untersuchungen zur Anwendbarkeit von Titannitrid- und Zirkonnitrid-Nanopartikeln als Farbpigmente und zum magnetischen Verhalten von Nickel/Nickeloxid-Kern-Hülle-Nanopartikeln

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physiker
Alexander Reinholdt
aus Uelzen

Berichter: Universitätsprofessor Dr. rer. nat. U. Kreibig
Universitätsprofessor Dr. rer. nat. G. von Plessen

Tag der mündlichen Prüfung: 24.10.2005

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Experimenteller Aufbau **5**
2.1 Die Nanopartikelstrahlanlage LUCAS 5
2.2 Der optische Aufbau 9
2.3 Heizmodul für Oxidationsexperimente 10

3 Spezielle Messmethoden **13**
3.1 Optische Spektroskopie und Extinktionsspektren 13
3.2 Energiegefilterte TEM-Analyse (EFTEM) 14
3.3 Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) 16

4 Nanopartikel im elektromagnetischen Feld **21**
4.1 Mie-Theorie 21
4.1.1 Entwicklung der einfallenden ebenen Welle 22
4.1.2 Das innere und das gestreute Feld 24
4.1.3 Der Extinktionsquerschnitt C_{ext} 26
4.1.4 Gültigkeit der Mie-Theorie 28
4.2 Erweiterung der Mie-Theorie auf Aggregate 28
4.3 Dämpfung von Elektronen in Nanopartikeln 30

5 Theorie der Farbmetrik **33**
5.1 Grundlagen der Farbmetrik 33
5.1.1 Farbmischung, Farbwerte und Farbvalenz 33
5.1.2 Die Graßmannschen Gesetze 34
5.1.3 Der Farbraum und die Farbtafel 35
5.1.4 Farbvergleich 39
5.2 Spektralwertkurven 40
5.3 Das 2°-Normvalenzsystem 43
5.4 Der CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) Farbraum 46
5.5 Änderung der Farbvalenz bei Nanopartikelproben 48
5.6 Lichtarten 49

6 Nanopartikel aus Titannitrid **53**
6.1 Materialeigenschaften 53
6.2 Probenpräparation 56
6.3 Charakterisierung 56
6.4 Optische Eigenschaften 64

6.4.1 Deponierte Partikel . . . 64
6.4.2 Einfluss von Sauerstoff . . . 66

7 Nanopartikel aus Zirkonnitrid 69
7.1 Materialeigenschaften . . . 69
7.2 Probenpräparation . . . 71
7.3 Charakterisierung . . . 72
7.4 Optische Eigenschaften . . . 78
7.4.1 Deponierte Partikel . . . 78
7.4.2 Einfluss von Sauerstoff . . . 84

8 Farbanalysen 87
8.1 Experimentelle Spektren . . . 87
8.2 Titannitrid . . . 89
8.3 Zirkonnitrid . . . 94
8.4 Beurteilung der experimentellen farbmetrischen Daten . . . 97
8.5 Farboptimierung am Beispiel von TiN-Nanopartikeln . . . 98
8.5.1 Änderung der Farbvalenz durch Variation von P . . . 99
8.5.2 Änderung der Farbvalenz durch Variation von C_{ext} . . . 101

9 Theoretische Grundlagen des Magnetismus in Nanopartikeln 105
9.1 Übersicht über den Magnetismus in Festkörpern . . . 105
9.1.1 Ungeordneter Magnetismus . . . 105
9.1.2 Geordneter Magnetismus . . . 108
9.2 Superparamagnetismus in Nanopartikeln . . . 115
9.2.1 Remanente Magnetisierung . . . 115
9.2.2 Blocking Temperatur . . . 117
9.3 Exchange Bias . . . 119
9.3.1 Intuitives Modell . . . 120
9.3.2 Domänenmodell des Exchange Bias . . . 121
9.3.3 Hüllenteilchen . . . 122

10 Nanopartikel aus Nickel 123
10.1 Materialeigenschaften . . . 123
10.2 Probenpräparation . . . 126
10.3 Charakterisierung . . . 127
10.4 Optische Eigenschaften . . . 134
10.5 Magnetische Eigenschaften . . . 140
10.5.1 Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung . . . 140
10.5.2 Ummagnetisierungsprozesse (Hysteresen) . . . 150

11 Zusammenfassung 159

A TiN-Nanopartikel: Tabellen zur farbmetrischen Auswertung 165
A.1 Experimentell bestimmte Farbvalenzen . . . 165
A.1.1 Variation des Einbettmediums . . . 165
A.1.2 Variation der Konzentration . . . 169
A.2 Farbunterschiede ΔE_{ab} . . . 171

B ZrN-Nanopartikel: Tabellen zur farbmetrischen Auswertung **173**
B.1 Experimentell bestimmte Farbvalenzen 173
B.2 Farbunterschiede ΔE_{ab} 176

C Ausgewählte Darstellungen zur Farboptimierung **177**
C.1 Vorbemerkung 177
C.2 Änderung der Farbvalenz durch Variation von P 178
C.3 Änderung der Farbvalenz durch Variation von C_{ext} 180

Abbildungsverzeichnis **181**

Tabellenverzeichnis **185**

Literaturverzeichnis **187**

Danksagung **193**

Lebenslauf **195**

Kapitel 1

Einleitung

Nanopartikel nehmen einen immer größer werdenden Stellenwert in unserem Leben ein. In vielen Bereichen gehören sie heute schon zu unserem Alltag und sind dort kaum noch entbehrlich. Seit längerer Zeit schon werden sie zum Beispiel in großem Stil als Katalysatoren, als Poliermittel in unserer Zahnpasta, als Grundstoff in Dispersionsfarben, in Nanokeramiken, in Ferrofluiden und als bildgebendes Element in der Fotographie eingesetzt. Ihr Anwendungsbereich breitet sich ständig weiter aus, nicht zuletzt gefördert durch den starken Drang zur Miniaturisierung in vielen Gebieten der Technik. Als ein Beispiel sei hier die mögliche Anwendung ferromagnetischer Partikel in der Datenspeicherung [1] genannt, die zu einer wesentlichen Vergrößerung der Speicherkapazität führen könnte. Auch die Medizin hat in den letzten Jahren Nanopartikel für den Einsatz in Therapien entdeckt. So werden heute umfangreiche Forschungen mit Ferrofluiden durchgeführt, die zur Krebstherapie eingesetzt werden sollen. Außerdem ist im Gespräch, die kleinen Teilchen als Träger für Medikamente einzusetzen.

Unter Nanopartikeln versteht man Gebilde aus wenigen bis mehreren zehntausend oder hunderttausend Atomen [2], die sich mit ihrer Größe im Bereich von typischerweise 1 bis 100 nm bewegen. Damit fallen sie physikalisch gesehen in die Übergangszone zwischen den Molekülen und dem Festkörper. In ihr ändern sich fast alle physikalischen Eigenschaften der Materie und es treten Effekte auf, die nur hier zu finden sind. Die Forschung an Nanopartikeln ist deshalb besonders interessant und fördert oftmals überraschende Ergebnisse zutage. Denn nur eine geringe Anzahl der in diesem Größenbereich auftretenden Phänomene ist wirklich verstanden.

Die Natur bietet eine fast unerschöpfliche Anzahl an verschiedenen chemischen Elementen, Verbindungen und Legierungen. Von ihnen ist der überwiegende Teil noch nicht in der Form von Nanopartikeln untersucht worden. Das liegt zum einen an der schieren Menge, zum anderen aber auch daran, dass sich viele Materialien mit den konventionellen chemischen (z. B. Ausfällung) und physikalischen Methoden (z. B. thermische Verdampfung und anschließende Kondensation) nur schwierig herstellen lassen. Laserbetriebene Nanopartikelstrahlanlagen, wie die in dieser Arbeit verwendete Apparatur LUCAS, bieten die Möglichkeit, eine Vielzahl dieser schwer zu verarbeitenden Materialien zu ablatieren bzw. zu verdampfen. Sie öffnen der Forschung damit die Tür zu bisher experimentell nicht untersuchten Stoffen und Nanopartikelsystemen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit drei Materialien, die bisher in der Form von Nanopartikeln noch nicht bzw. nicht erschöpfend untersucht wurden: Titannitrid (TiN), Zirkonnitrid (ZrN) und Nickel (Ni). Sie stellt in zwei thematisch voneinander getrennten, aber durch eine ähnliche Präparationsweise verbundenen Teilen Ergebnisse von Untersuchungen zur Anwendbarkeit der TiN- bzw. ZrN-Partikel als Farbpigmente und der magnetischen Eigenschaften von oxidierten Ni/NiO-Kern-Hülle-Teilchen vor (NiO: Nickeloxid).

Die Suche nach Farbpigmenten wurde durch das ständige Verlangen der Industrie nach neuartigen Farben für neue Anwendungen motiviert. Nanopartikel sind für diesen Einsatz besonders gut geeignet,

denn sie zeigen oftmals ausgeprägte Resonanzen im sichtbaren Spektralbereich, die in vielen Fällen zu bunten und gesättigten Farben führen können. Außerdem sind sie bei geeigneter Wahl des Partikelmaterials langzeitstabil und über einen weiten Temperaturbereich hitzebeständig. Sie neigen nicht dazu, sich unter UV-Bestrahlung oder beim Erhitzen zu zersetzen oder mit der Zeit zu altern. Farbänderungen, die mit der Degeneration der heutzutage fast ausschließlich genutzten organischen Farbstoffe einhergehen und sich oftmals störend bemerkbar machen (z. B. bei der Reparatur von Lackschäden an Automobilen), sind damit weitgehend ausgeschlossen. Nanopartikel sind deshalb gute Kandidaten für den Ersatz organischer Farbpigmente. Sie können insbesondere in Bereichen verwendet werden, die besondere Anforderungen an die Haltbarkeit der Farben stellen.

Titannitrid und Zirkonnitrid bringen gute Voraussetzungen für den Einsatz als Farbpigmente mit. Die dielektrischen Funktionen weisen jeweils einen Verlauf ähnlich dem eines Drude-Metalls auf. Bei beiden wird deshalb von der Theorie ein Oberflächen-Plasmon-Polariton im sichtbaren Spektralbereich vorhergesagt, das im Falle von Titannitrid zu einer blauen [3] und im Falle von Zirkonnitrid zu einer roten Farbe führen soll. Insbesondere der zweite Farbton ist in der Industrie sehr begehrt, da er als anorganisches Farbpigment nur selten vorkommt.

Die Untersuchungen der Nickel/Nickeloxid-Kern-Hülle-Nanopartikel fußte hauptsächlich auf der Überlegung, dass man mit ihrer Hilfe wesentlich sauberere Ferrofluids herstellen könnte, als jene, die heutzutage gebräuchlich sind. Von besonderem Interesse wäre dies für die Medizin im Rahmen der minimalinvasiven Krebstherapie. Hierbei werden dem Patienten Ferrofluids in die Blutbahn oder direkt in den Tumor gespritzt, die sich aufgrund einer besonderen Oberflächenbehandlung der magnetischen Partikel an das Tumorgewebe anlagern. Durch ein hochfrequentes Magnetfeld werden sie daraufhin in Schwingungen versetzt, wodurch entweder die betroffenen Zellen direkt zerstört werden oder sich das Gewebe lokal erhitzt und die Krebszellen dadurch absterben (*Magnetic Fluid Hyperthermia*) [4]. Für dieses Verfahren werden zur Zeit zumeist chemisch präparierte Ferrofluids benutzt, die zwar frei von toxischen Stoffen sind, aber dennoch eine ganze Reihe chemischer Rückstände aufweisen. So sind zum Beispiel die Partikel selbst mit Polymeren umhüllt, die unter anderem ihrer Stabilisierung dienen und das Verklumpen verhindern sollen. Es wäre wünschenswert, wenn diese Hüllen entfallen könnten, weil eine Kontamination des zu behandelnden Gewebes durch Rückstände dann vollkommen ausgeschlossen wäre. (Die Kontamination durch die Partikel selber ist in diesem Zusammenhang ein noch ungelöstes Thema.) Einen möglichen Ersatz können physikalisch hergestellte ferromagnetische Metall-Partikel bieten (Eisen, Cobalt, Nickel), die mit einer selbstschützenden Hülle aus ihrem eigenen Oxid umgeben sind. Diese Hüllen schützen zum einen vor dem Verklumpen und zum anderen verhindern sie das „Auswaschen“ schwermetallischer Atome, die zu Vergiftungen der umgebenden Zellen führen könnten.

Bevor allerdings die Ni/NiO-Kern-Hülle-Nanopartikel tatsächlich in einem Ferrofluid verwendet werden können, bedarf es der eingehenden Untersuchung der magnetischen Eigenschaften. Insbesondere von Interesse sind dabei natürlich die Effekte, die mit der Größe und mit der Kern-Hülle-Form zusammenhängen. Es ist bereits seit den Untersuchungen von Néel [5] und Brown [6] bekannt, dass es für magnetische Partikel unterhalb einer kritischen Größe energetisch günstiger ist, nur eine magnetische Domäne zu bilden. Ein Ensemble aus solchen Teilchen verhält sich nicht ferromagnetisch sondern paramagnetisch (*Superparamagnetismus*). Dieses Phänomen wurde allerdings bisher nur bei reinen Partikeln gefunden und die Frage ist, ob es bei den vorliegenden Teilchen nachweisbar ist. Seit fast fünfzig Jahren ist außerdem bekannt, dass antiferromagnetische (Oxid-)Hüllen, wie hier NiO, auf den ferromagnetischen Kern eines Nanopartikels starke Auswirkungen haben können. 1956 wurde von Meiklejohn und Bean [7] in Experimenten an Co/CoO-Kern-Hülle-Teilchen festgestellt, dass sich ab einer gewissen Dicke der Hülle eine Verschiebung der gemessenen Hysterese einstellen kann (*Exchange Bias*). In dem vorliegenden Fall müsste das gleiche gelten. Untersuchungen hierzu sind aber nicht bekannt.

Nickel wurde gewählt, da es als Massivmaterial das höchste magnetische Moment der 3d-Übergangsmetalle aufweist und speziell als Ni/NiO-Kern-Hülle-Nanopartikel bisher – entsprechend unserer

Kenntnis – kaum erforscht wurde. Es existieren nur wenige Veröffentlichungen hierzu (siehe [8], [9] und Referenzen in [10]) und die Untersuchungen wurden mit anderen Zielsetzungen und mit einer anderen Systematik als in dieser Arbeit durchgeführt. Die Kenntnisse über Nanopartikel aus reinem Nickel sind umfangreicher. Auf diesem Gebiet haben sich unter anderem Hempelmann und Mitarbeiter (z. B. [11] und [12]) und Schmid und Mitarbeiter (z. B. [13]) hervorgetan.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: Sie beginnt mit der Darstellung des Aufbaus (Kap. 2) der Nanopartikelstrahlanlage LUCAS und einiger Apparaturen, die im Rahmen der Partikelproduktion und -vermessung *in situ* verwendet wurden. Daran schließt sich die Erläuterung einiger spezieller Meßmethoden an (Kap. 3), die für die Untersuchung der Proben benutzt wurden.

Diesem einführenden, allgemeinen Teil folgt der erste Themenkomplex, der sich mit den Nanopartikeln aus Titannitrid und Zirkonnitrid beschäftigt. Im Vordergrund steht hier unter anderem die Erkundung der Anwendbarkeit dieser beiden Materialien als Farbpigmente. Die Bestimmung von Farben ist in der Physik ein Randgebiet, das wenig Beachtung auf sich zieht und deshalb relativ unbekannt ist. Aus diesem Grund widmen sich die ersten beiden Kapitel den theoretischen Grundlagen. Zu ihnen gehört, neben den gebräuchlichen Theorien für die Beschreibung der optischen Spektren von Nanopartikel-Proben (Mie-Theorie inklusive Erweiterungen, Generalisierte Mie-Theorie, Kap. 4), zwingend die Theorie der Farbmetrik (Lehre der Farbmessung und -darstellung, Kap. 5). Sie stellt eine Besonderheit dar, da sie nicht allein auf physikalischen Gesetzen und Axiomen beruht, sondern auch die Physiologie des Menschen berücksichtigt. Neben den messbaren optischen Spektren einer Probe tritt gleichberechtigt die subjektive Farbempfindung des Beobachters auf. Da diese Thematik in der Physik einigermaßen unbekannt ist, fällt die Darstellung der Farbmetrik umfangreich aus. Neben den grundlegenden Definitionen und Gesetzen werden dabei insbesondere einige der von der *Commission Internationale de l'Éclairage* (CIE) verabschiedeten Empfehlungen diskutiert, die auch in der Industrie als Standard eingesetzt werden. Zu ihnen gehören das $2\,^\circ$-Normvalenzsystem und der CIE 1976 $(L^*a^*b^*)$-Farbraum.

Es ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass sich die Diskussion in der Theorie und auch die spätere Auswertung der experimentellen Daten auf Transmissionsfarben beschränkt. Als solche versteht man jene Farben, die bei der Betrachtung von transmittiertem Licht wahrgenommen werden. Neben ihnen existieren noch solche, die durch diffuse Streuung oder Reflexion entstehen[1]. Ihre Aussparung hatte keine prinzipiellen Gründe, sondern war hauptsächlich in den experimentellen Möglichkeiten begründet.

Der Theorie folgt die experimentelle Charakterisierung der TiN- und ZrN-Nanopartikel (Kap. 6 und 7). Präsentiert werden die strukturellen und chemischen Untersuchungen, die unter anderem in enger Kooperation mit Dr. Th. E. Weirich vom Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie durchgeführt wurden, sowie Analysen der optischen Spektren auf der Grundlage der Mie- und der Generalisierten Mie-Theorie. Es wird auch der Einfluss von Sauerstoff insbesondere auf die optischen Eigenschaften diskutiert, was von großer Bedeutung im Hinblick auf die Verwendung der Nanopartikel als Farbpigmente ist.

Den Abschluss der Untersuchungen der Nitrid-Nanopartikel bildet die farbmetrische Analyse (Kap. 8). Hier werden zunächst die in Abhängigkeit von experimentell zugänglichen Einflussfaktoren (Partikelkonzentration, Einbettmedien) gemessenen Farben ausgewertet und diskutiert. Es zeigt sich dabei, dass aufgrund der experimentellen Gegebenheiten die Proben nicht sehr bunt und gesättigt erscheinen. Aus diesem Grund schließt sich eine Diskussion am Beispiel von TiN-Nanopartikeln an, in der anhand von Simulationen gezeigt wird, welche experimentellen Möglichkeiten für die Optimierung dieser Farben zur Verfügung stehen.

Der zweite Themenkomplex behandelt die Erforschung der magnetischen Eigenschaften der Ni/NiO-Kern-Hülle-Nanopartikel. In einem einführenden Theoriekapitel (Kap. 9) werden die magnetischen Effekte zusammengestellt, die in nanometergroßen Teilchen zu erwarten sind. Insbesondere werden der

[1] Diese Farben sind auch unter dem Namen „Kubelka-Munk-Farben" bekannt und werden entweder auf der Grundlage der Kubelka-Munk- [14] oder der *four flux*-Theorie (z. B. [15] und [16]) beschrieben.

aufgrund der Kleinheit der Partikel zu erwartende Superparamagnetismus und der wegen der Oxidhüllen auftretende Exchange Bias dargestellt. Sie bilden die herausragenden Eigenschaften, die bei den Partikel auftreten können.

Der Experimentalteil (Kap. 10) berichtet zunächst über die Herstellung und Charakterisierung der Kern-Hülle-Teilchen. Eine einfache Art und Weise Metallnanopartikel mit einer Oxidhülle zu versehen, stellt die Begasung mit Sauerstoff dar. Dadurch bildet sich in den meisten Fällen eine natürliche Oxidschicht an der Oberfläche der Teilchen. Dieser Weg wurde auch hier beschritten, wobei einige Proben zusätzlich geheizt wurden, um das tiefe Eindringen des Sauerstoffs in das Volumen zu begünstigen und so verschieden dicke Hüllen zu erzeugen. Dies ist wichtig für die spätere Bestimmung der Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften vom Oxidanteil. Die strukturelle Charakterisierung der Nanopartikel gibt Aufschluss über die Größenverteilungen, die chemische Zusammensetzung und die Gitterstrukturen. Sie wurde ebenfalls in enger Kooperation mit dem Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie durchgeführt. Neben den gebräuchlichen Analysemethoden wie Hellfeldaufnahmen (auch in Hochauflösung) und Feinbereichsbeugung wurde hier intensiv von der energiegefilterten TEM-Analyse Gebrauch gemacht. Sie bietet die Möglichkeit, die innere chemische Zusammensetzung der Partikel darzustellen und so die Oxidhüllendicken zu bestimmen. Die *in situ* durchgeführte optische Beobachtung des Oxidationsverhaltens der Nickel-Partikel und ihre Auswertung anhand von auf Kern-Hülle-Teilchen erweiterten Mie-Rechnungen rundet den ersten Teil der Auswertung ab.

Die magnetischen Untersuchungen wurden in enger Zusammenarbeit mit dem II. Physikalischen Institut IIA der RWTH Aachen durchgeführt, bei denen Frau A. Tillmanns die Messungen mittels eines SQUID übernommen hat. Präsentiert wird zum einen die Analyse des temperaturabhängigen Verhaltens der Ni/NiO-Kern-Hülle-Nanopartikel auf der Grundlage von *Field Cooling*- und *Zero Field Cooling*-Untersuchungen und zum anderen die Messung von Magnetisierungsschleifen (Hystereseschleifen) bei verschiedenen Temperaturen. Mit Hilfe dieser Messungen lassen sich solche magnetischen Größen wie die Néel-Temperatur des Antiferromagneten NiO, die Blocking-Temperatur und die Curie-Temperatur der ferromagnetischen Kerne bestimmen. Sie dienen aber auch der Überprüfung der Existenz des Superparamagnetismus und des Exchange Bias.

Den Abschluss dieser Arbeit bilden die Zusammenfassung und der Anhang.

Einige der hier präsentierten Ergebnisse wurden teilweise bereits in von mir betreuten Arbeiten behandelt. So beschäftigte sich R. Pecenka in seiner schriftlichen Hausarbeit im Rahmen der Ersten Staatsprüfung [17] unter anderem mit den Eigenschaften von TiN-Nanopartikeln. Er präsentierte die Ergebnisse der strukturellen, chemischen und optischen Charakterisierung und untersuchte zudem die farbmetrischen Eigenschaften der eingebetteten Partikel. Die Ni/NiO-Kern-Hülle-Nanopartikel waren Gegenstand der Diplomarbeit von V. Schneider [18], in der er strukturelle, chemische, optische und magnetische Eigenschaften dieser Teilchen analysierte.

Kapitel 2

Experimenteller Aufbau

2.1 Die Nanopartikelstrahlanlage LUCAS

Für die Herstellung der Nanopartikelproben wurde die von M. Gartz erbaute und von G. Bour weiterentwickelte Nanopartikelstrahlanlage LUCAS (*Laser Universal Cluster Ablation/Evaporation Source*) verwendet (Abb. 2.1). Detailierte Beschreibungen ihres Aufbaus und ihrer Funktionsweise finden sich in [19] und [20]. Dieses Kapitel soll daher nur einen kurzen Überblick über die Apparatur geben.

LUCAS besteht im Wesentlichen aus drei Teilen: der Quellen-, der Pump- und der Messkammer. Sie sind Teile eines differentiellen Pumpsystems, das während des Betriebs einen Druckgradienten von acht Größenordnungen gewährleistet, der für eine (fast) adiabatische Überschallexpansion benötigt wird, durch die die Nanopartikel im freien Strahl gekühlt werden und in den festen Zustand übergehen.

Die Quellenkammer In der Quellenkammer befindet sich die aus massivem Edelstahl gefertigte Ablationskammer, in deren Mitte der Targethalter eingesetzt wird. Auf ihm liegt das zu ablatierende/verdampfende Material in Form eines kompakten Metallstücks (z. B. Ni) oder einer gepressten Pulvertablette (z. B. TiN oder ZrN).

Durch ein Quarzglasfenster wird der auf das Targetmaterial fokussierte Strahl eines Lumonics JK 702H Nd:YAG-Lasers in die Ablationskammer eingekoppelt. Er emittiert Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda_{Laser} = 1064\,\text{nm}$ und wird im gepulsten Modus mit variabler Pulshöhe, -dauer und -frequenz betrieben. Er eignet sich sehr gut für die Ablation bzw. Verdampfung einer Vielzahl von Elementen des Periodensystems und deren Verbindungen. Typischerweise werden in den Versuchen mittlere Ausgangsleistungen zwischen $190\,\text{W}$ und $300\,\text{W}$ verwendet, die mittleren Ausgangsenergien von $2.4\,\text{J}$ bis $3.6\,\text{J}$ bei einer Frequenz von $80\,\text{Hz}$ und einer Pulsdauer von $2\,\text{ms}$ entsprechen.

Durch die Einstrahlung des Laserlichts wird das Target lokal ablatiert oder verdampft, wodurch sich abhängig vom Material eine mehr oder weniger ausgeprägte Plasmawolke oberhalb des Auftreffpunkts formt. In ihrer Nähe[1] entstehen die Nanopartikel aufgrund von homogener Keimbildung, bei der in Dreierstößen zwischen Materialatomen und Kondensationsgas die überschüssige kinetische Energie abgeführt wird. Das hierfür verwendete Inertgas wird durch Zuleitungen am Einkoppelfenster und an der ihm gegenüberliegenden Kühlfalle der Ablationskammer zugeführt. Der Gaszufluss wird durch einen Bronkhorst HI-TECH EL-FLOW Massendurchflussregler eingestellt. Er ist auf hochreines Argon kalibriert (siehe Abb. 2.2). Bei der Verwendung anderer Gase muss der Fluss Φ_{Ar} umgerechnet werden,

[1] Tatsächlich ist noch nicht geklärt, wo die Nanopartikel tatsächlich entstehen. Es spricht aus experimentellen Beobachtungen aber viel dafür, dass sie in der Grenzzone des Plasmas gebildet werden. Zusätzlich können Partikel auf der weiteren Flugstrecke und innerhalb der Expansionsdüse entstehen. Dahinter ist aufgrund der geringen Dichte die Keimbildung stark reduziert.

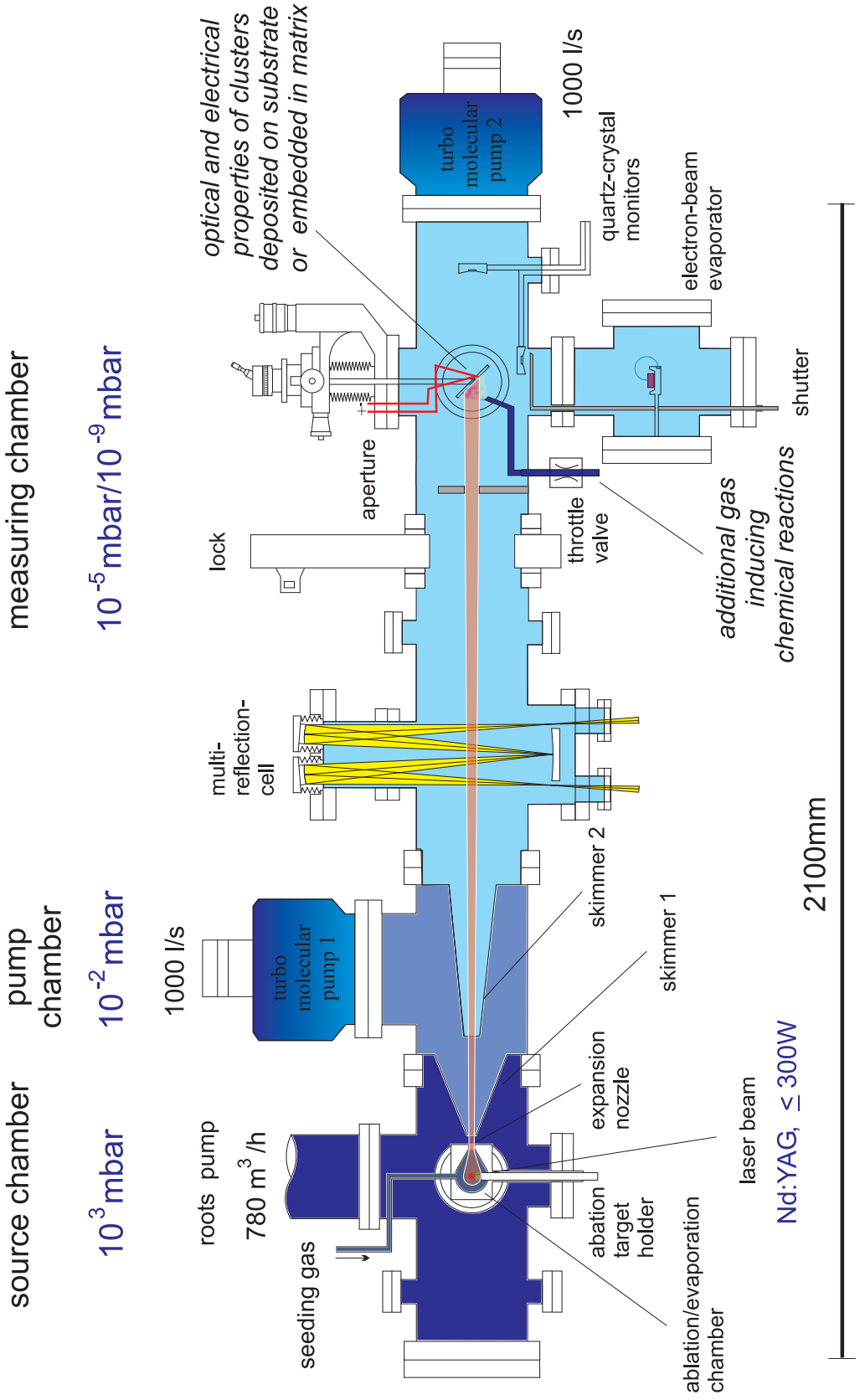


Abbildung 2.1: *Skizze der Nanopartikelstrahlanlage LUCAS*

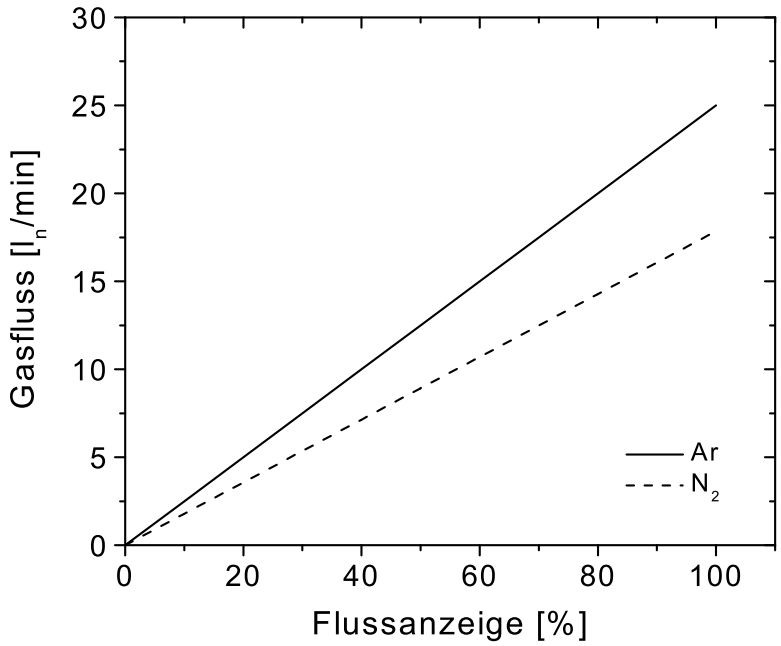


Abbildung 2.2: *Beziehung zwischen dem am Massenflussmesser angezeigten prozentualen Fluss F und dem tatsächlichen Fluss Φ in l_n/min für die Inertgase Ar und N_2*

wobei die folgende Beziehung gilt:

$$\Phi_{gas} = A \cdot \Phi_{Ar} \tag{2.1}$$

Φ_{gas} ist der Fluss des tatsächlich verwendeten Gases. A stellt den Umrechnungsfaktor dar und enthält die spezifischen Wärmen c_p sowie die Dichten ρ des Kalibriergases (Argon) und des tatsächlich verwendeten Gases [21]:

$$A = \frac{c_{p,Ar} \cdot \rho_{Ar}}{c_{p,gas} \cdot \rho_{gas}}$$

Neben Argon wird als zweites Kondensationsgas in den Experimenten N_2 verwendet. Für dieses ergibt sich mit den Werten aus Tab. 2.1 ein Umrechnungsfaktor von $A = 0.7138$. Abb. 2.2 zeigt den daraus resultierenden Graphen.

	c_p [J kg^{-1} K^{-1}]	ρ [kg m^{-3}]
Ar	0.521	1.7837
N_2	1.041	1.2506

Tabelle 2.1: *Spezifische Wärme bei konstantem Druck c_p und Dichte ρ für die Kondensationsgase Argon und Stickstoff [22]*

Das Gemisch aus heißen Nanopartikeln und Kondensationsgas verlässt durch die Expansionsdüse die Ablationskammer. Hierbei kommt es aufgrund des durch die angeschlossenen Pumpen mit einer Pumpleistung von 780 m^3/h erzeugten Druckgradienten zu einer (fast) adiabatischen Überschallexpansion, bei der die Teilchen schlagartig abkühlen und kristallisieren. Der Druckunterschied beträgt vier bis fünf

Größenordnungen zwischen dem Plasma in der Ablationskammer (ca. 10^3 mbar) und der Pumpkammer (ca. 10^{-2} mbar).

Da die Nanopartikel gegenüber den Gasmolekülen wesentlich schwerer und träger sind, setzen sie ihre Flugbahn fast unbeeinflusst von den Pumpen fort. Der Teilchenstrahl trifft auf den ersten Skimmer und betritt damit die Pumpkammer.

Die Pumpkammer Die Pumpkammer wird zu beiden Seiten durch jeweils einen Skimmer begrenzt. Sie liegen zusammen mit der Düse der Ablationskammer auf einer Achse und geben dem Nanopartikelstrahl damit seine Flugrichtung vor. Durch sie werden die Randbereiche des Strahls abgeschält, die bevorzugt durch Oxidation kontaminiert sein können. Dadurch wird ein möglichst reiner Strahl für die Untersuchungen erzeugt.

An der Pumpkammer ist eine Turbomolekularpumpe mit Vorpumpen angebracht, die eine Pumpleistung von ca. $1000\,\mathrm{l/s}$ hat. Sie sorgt dafür, dass von dem Restgas, das im Strahl noch vorhanden ist, nur noch ein kleiner Bruchteil in die Messkammer gelangt. Typischerweise herrschen hier während der Partikelherstellung Drücke in der Größenordnung von $\lesssim 10^{-3}$ mbar.

Die Messkammer In der Messkammer herrscht während der Nanopartikelproduktion ein Druck von ungefähr 10^{-5} mbar, der wesentlich durch verbliebenes Inert- bzw. Kondensationsgas bestimmt ist. Er wird durch die zweite Turbomolekularpumpe am Ende der Anlage gewährleistet, die eine Pumpleistung von ca. $1000\,\mathrm{l/s}$ besitzt.

Der Nanopartikelstrahl fliegt in der Messkammer als Parallelstrahl mit nur geringer Divergenz und ist weitgehend frei von Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. An ihm können optische Untersuchungen während des Fluges durchgeführt werden, die Aufschluss über elektronische Eigenschaften der Teilchen geben. Im Prinzip steht hierfür eine Multireflexionszelle [19] zur Verfügung. Allerdings hat sich herausgestellt, dass die Partikeldichte im Strahl bei den in dieser Arbeit verwendeten Materialien zu gering ist, um präzise optische Spektroskopieergebnisse zu erlangen. Außerdem kann insbesondere bei Targets aus gepresstem Pulver oftmals kein über längere Zeiten kontinuierlicher Strahl erzeugt werden, da häufig die Raten während der Laserbestrahlung zusammenbrechen. Aus diesem Grund wurden keine Messungen am freien Strahl durchgeführt.

Für die weitere Untersuchung werden die Nanopartikel anstelle dessen auf einen Quarzglasträger deponiert, der im hinteren Teil der Messkammer an einem Probenmanipulator befestigt ist. Mit seiner Hilfe lässt sich das Substrat um zwei Achsen drehen und in allen drei Raumrichtungen bewegen, um die optimale Position sowohl für die Deposition als auch für eine optische Untersuchung der deponierten Teilchen einzustellen. Er besitzt fünf elektrische Durchführungen, mit deren Hilfe *in situ* elektrische Leitfähigkeitsmessungen der Probe durchgeführt oder elektrische Versuchseinheiten betrieben werden können.

Die effektive Massendicke des deponierten Nanopartikelmaterials wird durch einen XTC/2 Ratenmonitor der Firma Leybold/Inficon überwacht. Er befindet sich leicht außerhalb der Strahlachse direkt vor der letzten Blende (*aperture* in Abb. 2.1), die ca. 5-10 cm (je nach Position des Quarzglasträgers) vor dem Substrat befestigt ist. Diese Position hat den Nachteil, dass die Depositionsrate nicht mit hoher Genauigkeit bestimmt werden kann, da die Teilchendichte zum Rand des Strahls hin abfällt. Ein systematischer Fehler von ungefähr $10\,\%$ ist deshalb bei allen ermittelten Schichtdicken einzukalkulieren. Dieser Nachteil wird aber durch den Vorteil der Echtzeitüberwachung der Deposition bei weitem überwogen.

Nahe dem Probenhalter befindet sich eine Zuleitung, durch die reaktive Gase zur Auslösung chemischer Reaktionen in den Proben in die Messkammer eingeleitet werden können. Sie ist mit einem Dosierventil versehen, das eine Feinregelung im Bereich von 10^{-6} mbar erlaubt. Der dünne Hohldraht, durch den das Gas direkt auf die Probe geleitet werden kann, ist durch Biegen frei positionierbar, um optimale Begasungsergebnisse zu erlangen.

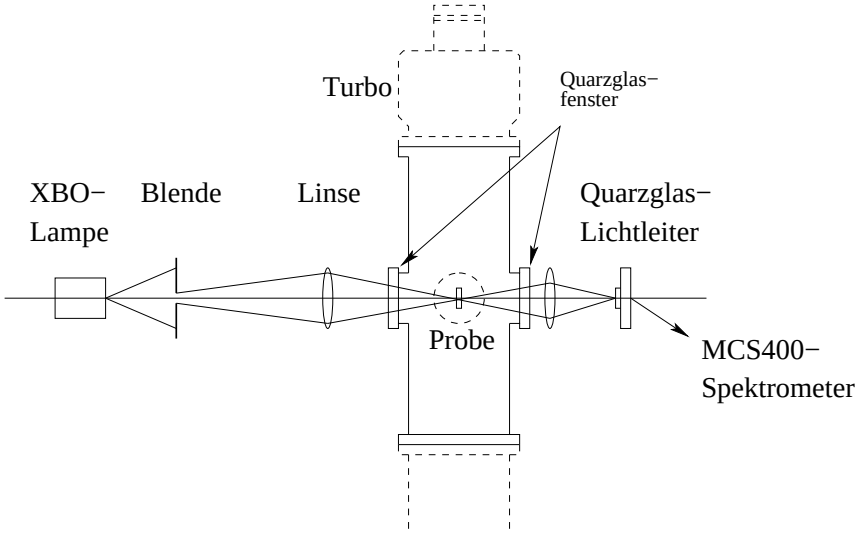


Abbildung 2.3: *Skizze des Aufbaus zur UV-VIS-Spektroskopie*

Unterhalb des Probenmanipulators ist ein $2\,\mathrm{kV}$ Elektronenstrahlverdampfer der Firma Varian angebracht. Durch ihn kann vor, während und/oder nach der Deposition der Nanopartikel eine Vielzahl von Matrixmaterialen (Metalle sowie Dielektrika) verdampft werden. Er kann zum Einbetten der Teilchen oder zur Erzeugung einer Unterlage bzw. Deckschicht benutzt werden. Eine Kodeposition fand in den Versuchen allerdings kaum Anwendung, da der Teilchenstrahl speziell bei Oxid- und Nitridmaterialien oftmals nicht hinreichend kontinuierlich ist (siehe oben), um eine einheitliche Mischprobe zu gewährleisten. Die effektive Massendicke des verdampften Materials wird über einen zweiten XTC/2 Ratenmonitor gemessen.

2.2 Der optische Aufbau

Optische Messungen wurden an den deponierten Proben *in situ* vorgenommen. Dafür befinden sich in der Messkammer auf der Höhe des Probenmanipulators zwei Quarzglasfenster, durch die Messlicht für die optische UV-VIS-Spektroskopie der Probe im Spektralbereich $200\,\mathrm{nm} \leq \lambda \leq 1010\,\mathrm{nm}$ [23] in die Anlage gelangen kann. Gemessen wird die spektrale Abhängigkeit der Transmission, wobei Reflexionsverluste durch eine Referenzmessung korrigiert werden. Abb. 2.3 zeigt eine Skizze des Aufbaus.

Als Lichtquelle steht eine Xenon-Hochdruck-Bogenlampe (XBO) zur Verfügung, die sich dadurch auszeichnet, dass sie selbst im UV-Bereich des Spektrums (siehe Abb. 2.4) eine relativ hohe Intensität liefert und damit aussagekräftige Spektren bis $\hbar\omega \approx 5\,\mathrm{eV}$ ($\lambda \approx 250\,\mathrm{nm}$) erlaubt. Bei höheren Photonenenergien sind die Spektren aufgrund der nur noch geringen Intensität stark verrauscht und unzuverlässig.

Das Licht wird durch eine Irisblende abgeschwächt, bevor es durch eine Quarzlinse mit einer Brennweite von $f = 200\,\mathrm{mm}$ durch das erste Quarzglasfenster auf die Probe fokussiert wird. Das transmittierte Licht wird hinter dem rückwärtigen Quarzglasfenster durch eine zweite Quarzlinse mit einer Brennweite von $f = 100\,\mathrm{mm}$ aufgefangen und auf die Einkoppeloptik eines Quarzglasfaserbündels abgebildet. Das Licht wird durch den Lichtleiter in ein MCS 400 Einstrahl-Simultanspektrometer der Firma Zeiss mit spektraler Auflösung von $< 3\,\mathrm{nm}$ [23] geleitet, in dem die optische Analyse stattfindet. Es werden typischerweise 100 Spektren ausgenommen, um präzise Mittelwerte berechnen zu können. Die Daten werden durch einen Computer ausgelesen und mit dem Programm ASPECT (Zeiss) weiterverarbeitet.

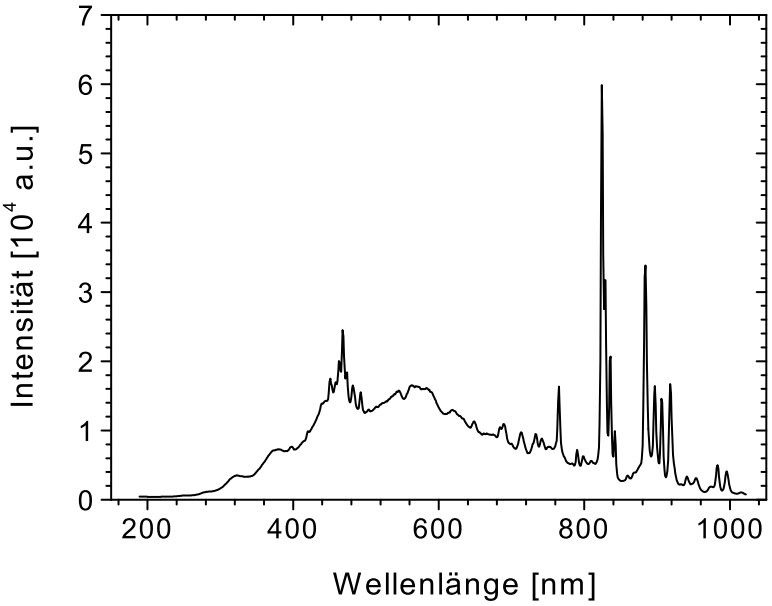


Abbildung 2.4: *Spektrum der bei den optischen Messungen verwendeten Xenon-Bogenlampe*

2.3 Heizmodul für Oxidationsexperimente

Eines der Ziele der vorliegenden Untersuchungen war die Erforschung des Einflusses von Oxidhüllen und deren Dicke auf die magnetischen Eigenschaften von Nickel-Nanopartikeln. Insbesondere sollte das paramagnetische Limit des Kerns gefunden werden. Hierzu wurde die Oxidhüllendicke und damit auch die Größe des verbleibenden Nickel-Kerns variiert. Diese gezielte Oxidation kann nur durch die Erwärmung der Teilchen gewährleistet werden, da sich bei Raumtemperatur nur eine dünne, selbstschützende Oxidschicht nahe der Partikeloberfläche bildet. Bei höheren Temperaturen hingegen kann der Sauerstoff wesentlich tiefer in das Gitter eindringen [24].

Im Rahmen seiner von mir betreuten Diplomarbeit entwickelte deshalb V. Schneider ein Heizmodul, mit dem die Proben in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre ($99.9995\,\%$iges O_2, Messer-Griesheim) bis zu Temperaturen von ca. $400\,^{\circ}\mathrm{C}$ *in situ* erhitzt werden können. Es ist in Abb. 2.5 in einer 3d-Ansicht dargestellt. Eine detailierte Beschreibung findet sich in [18]. Das Gerät besteht im Prinzip aus einem Edelstahlkörper (Heizmodul), in den eine große Aussparung für die optische Untersuchung eingefräst ist, sowie aus weiteren Teilen, die der Befestigung des Substrates (Quarzglas) bzw. des gesamten Moduls am Probenhalter dienen. Die Erwärmung wird durch das Heizelement eines Weichlötkolbens gewährleistet, das durch eine ERSA Digital 2000A Weichlötstation mit Strom versorgt und geregelt wird.

Aufgrund der Größe des Substrathalters können bei einem Versuch bis zu zwei Probenflecke für die optische Untersuchung sowie maximal 4 TEM-Netzchen belegt werden. Wegen des eingefrästen Fensters für die optische Spektroskopie kann das Substrat allerdings nicht über die gesamte Fläche gleichmäßig geheizt werden. Es tritt ein Temperaturgradient auf, der bei der Bestimmung der Temperatur und bei der Auswertung berücksichtigt werden muss. Neben dem Nachteil, dass sich ein inhomogenes Temperaturprofil ausbildet, hat der Gradient aber den Vorteil, dass man simultan während eines einzigen Versuchs Proben bei verschiedenen Temperaturen behandeln kann. Genaue Untersuchungen zum Temperaturgra-

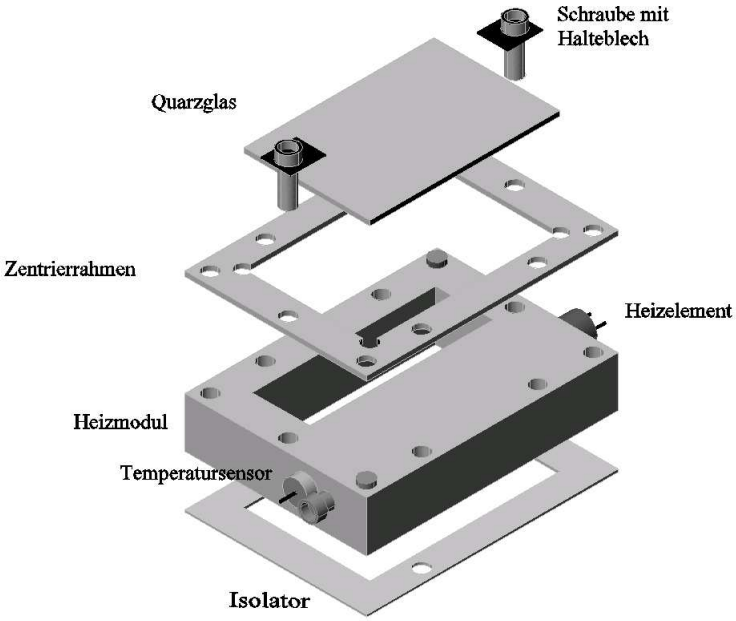


Abbildung 2.5: *Dreidimensionale Ansicht des Heizmoduls für Oxidationsexperimente (aus [18])*

dienten und zum Heizverhalten finden sich ebenfalls in [18].

Kapitel 3

Spezielle Messmethoden

3.1 Optische Spektroskopie und Extinktionsspektren

Die optische Transmissionsspektroskopie ist eine der wichtigsten Untersuchungsmethoden in der Nanopartikelforschung und ist außerdem unerläßlich für die Messung der in dieser Arbeit zu bestimmenden Farbvalenzen. Das hier gewählte Verfahren beruht auf der Messung der Transmission einer Nanopartikelprobe (Objekt) gegen eine Referenz, deren Aufbau und Eigenschaften mit denen des Objekts identisch sind, außer dass sie keine Nanopartikel enthält (siehe Abb. 3.1). Man kann deshalb davon ausgehen, dass das resultierende Spektrum im Wesentlichen nur das Signal der Nanopartikel wiedergibt, da störende Effekte und der insbesondere durch Reflexionsverluste des Substrats und des Einbettmediums verursachte Untergrund mit Hilfe der Referenzmessung eliminiert wurden. Allerdings gelingt nur die Kompensation der Reflexionsverluste der Rückseite der Probe quantitativ. Für die Vorderseite gilt dies nur für Belegungen wesentlich unterhalb einer Teilchenmonolage. Andernfalls kann ein systematischer Fehler in den Transmissionsdaten entstehen. Nicht ganz zu vermeiden ist außerdem das Auftreten von Interferenzeffekten, die aufgrund der unterschiedlichen Schichtdicken (einmal mit und einmal ohne Partikel) verursacht werden. Solange allerdings der optische Weg des Lichts durch die Probe weit unterhalb der Wellenlänge des Lichts bleibt, sind diese zu vernachlässigen. Bei üblichen thermischen Weißlichtquellen spielen Interferenzen auch innerhalb der ca. 1 mm dicken Substrate keine Rolle.

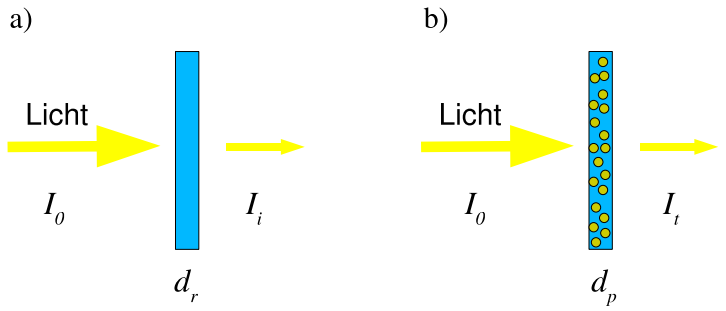


Abbildung 3.1: *Skizze des Messverfahrens zur späteren Bestimmung der Extinktion. (a) Messung einer Referenzprobe mit gleichem Substrat und Einbettmedium wie die Nanopartikelprobe; (b) Messung der Nanopartikelprobe.* I_0 *ist die Ausgangsintensität der Lichtquelle,* I_i *und* I_t *sind im Text beschrieben.* d_r *ist die Dicke der Referenzprobe und* d_p *diejenige der Partikelprobe. Bei nicht zu hohen Teilchenkonzentrationen gilt* $d_p \approx d_r$.

Es hat sich als nützlich erwiesen, für die Auswertung nicht das gemessene Transmissionsspektrum zu verwenden, sondern aus ihm das Extinktionsspektrum zu berechnen und dieses zu analysieren. In

ihm sind die elektronischen Eigenschaften der Probe und speziell der Nanopartikel besser zu erkennen. Die Berechnung des Extinktionsspektrums erfolgt auf der Grundlage des Lambert-Beerschen Gesetzes [2, 32] unter der Annahme, dass die Nanopartikel homogen und isotrop in der Probe verteilt sind:

$$E = -\ln\left(\frac{I_t(\omega)}{I_i(\omega)}\right) \tag{3.1}$$

Dabei ist $I_t(\omega)$ die Intensität hinter der Nanopartikelprobe. Sie wird bezogen auf die transmittierte Intensität der Referenzprobe $I_i(\omega)$ und nicht auf die Ausgangsintensität der Lichtquelle. Das Besondere an dieser Form der Berechnung ist, dass Reflexionsverluste (näherungsweise) berücksichtigt sind.

Die Extinktion wird üblicherweise gegen die Photonenenergie der einfallenden Strahlung aufgetragen, da in den Materialwissenschaften die energetische Response des Materials diskutiert wird. Das Spektrometer MCS 400 hat einen Messbereich von ungefähr $1.2 - 6.2\,\text{eV}$ ($1020 - 200\,\text{nm}$, siehe auch Abb. 2.3). Die verwendete Xenon-Bogenlampe liefert aber im UV jenseits von $4.5\,\text{eV}$ ($275\,\text{nm}$) in den Routinemessungen – bei denen keine speziellen Vorkehrungen durch Kantenfilter, etc. getroffen werden, um die Messung empfindlicher zu machen – zuwenig Intensität. Die hochenergetischen Messwerte sind daher unzuverlässig und die Präsentation experimenteller Spektren wird sich auf den Bereich $1.2-4.5\,\text{eV}$ beschränken.

3.2 Energiegefilterte TEM-Analyse (EFTEM)

Die elektronenmikroskopische Charakterisierung aller in dieser Arbeit untersuchten Nanopartikel wurde in enger Kooperation mit dem Gemeinschaftslabors für Elektronenmikroskopie (GFE) der RWTH Aachen durchgeführt. Herrn Dr. Th. E. Weirich und Herrn Prof. Dr. J. Mayer sei an dieser Stelle dafür herzlich gedankt.

Bei den Analysen kam neben den wohlbekannten Methoden der normalen und hochauflösenden Hellfeldmikroskopie (TEM- bzw. HRTEM-Untersuchung) und der Kleinbereichs-Elektronenbeugung (SAED, *small area electron diffraction*) auch die ortsaufgelöste chemische Analyse in Form der EFTEM-Untersuchung (*energy filtered TEM*) zur Anwendung. Da mit ihrer Hilfe Elementverteilungen in einem Hellfeldbild festgehalten werden können, gewinnt sie heutzutage immer mehr an Bedeutung [25], gehört aber dennoch noch nicht zum routinemäßigen Standardrepertoire. Aus diesem Grund und wegen ihrer großen Wichtigkeit für diese Arbeit soll sie im Folgenden vorgestellt werden.

Die EFTEM-Analyse macht sich die Methode der Elektronenenergie-Verlustspektrometrie (EELS, *electron energy loss spectrometry*) zu nutze: Beim Durchgang durch die zu untersuchende Probe werden die Elektronen des Elektronenstrahls gestreut. Dies geschieht zum überwiegenden Teil elastisch, so dass zwar eine Richtungsänderung der Elektronen eintritt, ihre Energie aber erhalten bleibt. Durch die Wechselwirkung mit inneren Atomschalen, bei denen Rumpfelektronen herausgeschlagen bzw. auf höhere Niveaus angeregt werden, kann es aber auch zur inelastischen Streuung kommen. Hierbei tritt ein charakteristischer Energieverlust des Strahlelektrons auf, der für die an der Streuung beteiligte Atomart typisch ist. Deshalb erhält man durch die Messung der inelastisch gestreuten Elektronen Aufschluss über die chemische Zusammensetzung der Probe (für alle Elemente außer H und He). Dies geschieht bei der EELS-Spektrometrie mit Hilfe eines Energiefilters. In dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Transmissionselektronenmikroskop FEI TECNAI F20 (Beschleunigungsspannung $200\,\text{kV}$) wird dieser durch ein Post-Column Filter der Firma Gatan (siehe Abb. 3.2) realisiert. Er ist am unteren Ende der Mikroskopsäule angeflanscht und befindet sich damit hinter der TEM-eigenen Abbildungseinheit. Sein Herzstück besteht aus einem magnetischen Prisma, mit dessen Hilfe die Elektronen entsprechend ihrer Energie durch die auf sie wirkende Lorentzkraft abgelenkt und aufgefächert werden. Hinter dem Prisma entsteht so ein Energieverlustspektrum (siehe Einsatz in Abb. 3.3), in dem nur Beiträge der inelastisch

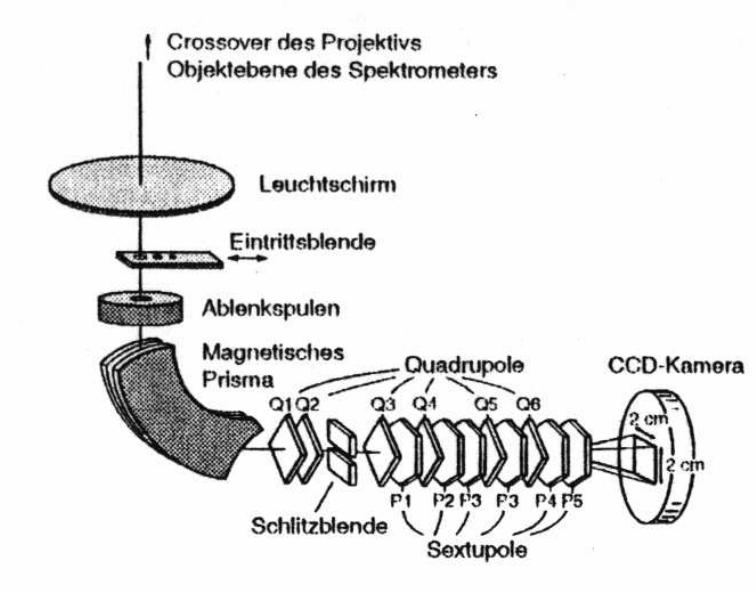


Abbildung 3.2: *Schema eines Post-Column Filters der Firma Gatan, wie er so oder so ähnlich im FEI TECNAI F20 verwendet wird. (aus [28])*

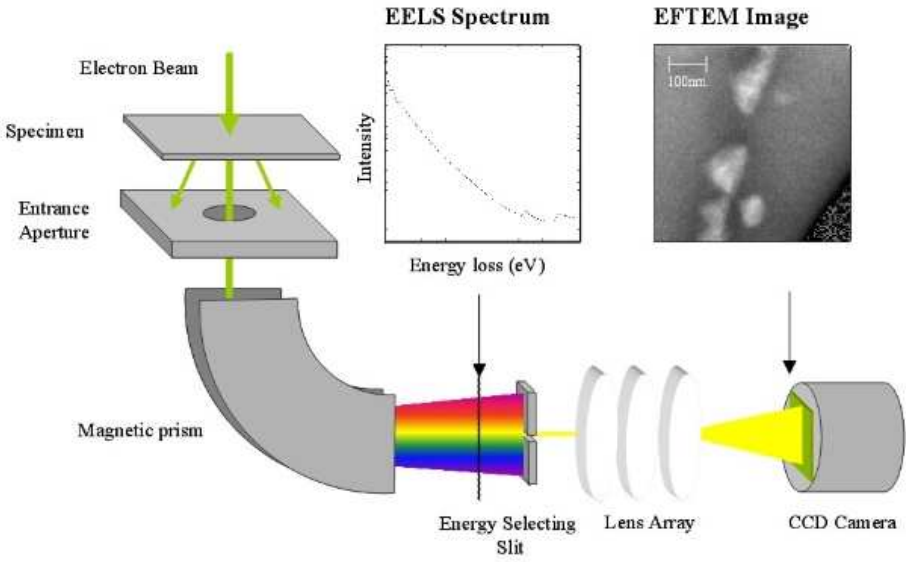


Abbildung 3.3: *Skizze der Funktionsweise der EFTEM-Methode [27]. Neben dem Aufbau sind ein EELS-Spektrum eines Cr-reichen Stahls und ein EFTEM-Bild von Cr-Ausscheidungen abgebildet.*

gestreuten Elektronen enthalten sind [25]. Es weist elementspezifische Strukturen auf, mit deren Hilfe sowohl qualitative – aufgrund der Lage – als auch quantitative – aufgrund der Anzahl der *counts* – Aussagen über die chemische Zusammensetzung des untersuchten Materials gemacht werden können. Die Energieauflösung des Spektrums liegt im Fall des verwendeten Gatan-Filters im Bereich von $2\,\mathrm{eV}$ [26].

Um die räumliche Verteilung eines Elements in einem TEM-Bild darzustellen, wird mit Hilfe einer sehr schmalen Schlitzblende (Abb. 3.2 und 3.3) ein enges Energieintervall ΔE um die Ionisationskante des nachzuweisenden Stoffes aus dem EELS-Spektrum herausgeschnitten. Dieser Filterung verdankt die EFTEM-Methode ihren Namen. Zur Bildgebung tragen so nur die durchgelassenen Elektronen bei (siehe Einsatz in Abb. 3.3). Die Anordnung von Quadrupol- und Sextupollinsen hinter der Blende fokussiert sie auf die CCD-Kamera und korrigiert dabei gleichzeitig Abbildungsfehler [28].

Die gewonnenen Elementverteilungsbilder (siehe als Beispiel den Einsatz in Abb. 3.3) werden üblicherweise einzeln mit Hellfeldaufnahmen der untersuchten Probenstelle verglichen. Es gibt allerdings auch die Möglichkeit, alle Elementverteilungen durch grafische Nachbearbeitung in verschiedenen Farben in einem Bild zu vereinigen, was eine sehr plastische Darstellung der Zusammensetzung einer Probe erlaubt.

3.3 Superconducting Quantum Interference Device (SQUID)

Die magnetischen Eigenschaften der Nickel/Nickeloxid-Kern-Hülle-Nanopartikel wurden in enger Kooperation mit dem II. Phyikalischen Institut IIA der RWTH Aachen durch Frau A. Tillmanns bestimmt. Es kam dabei ein MPMS XL7 SQUID der Firma Quantum Design zum Einsatz (technische Daten unter [29]).

Ein SQUID besteht im Wesentlichen aus einem supraleitender Ring oder Zylinder (Abb. 3.4), der durch Bereiche schwacher Kopplung (auch: Josephson-Kontakte) – wie sie in Abb. 3.5 zu sehen sind

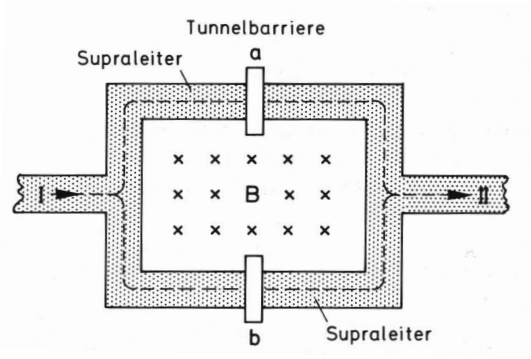


Abbildung 3.4: *Schematischer Aufbau einer SQUID-Spule mit zwei schwachen Kopplungen (hier: Tunnelbarrieren) (aus [30])*

– unterbrochen ist (bezeichnet mit *a* und *b* in Abb. 3.4). Die Stellen schwacher Kopplung erlauben es, dass magnetische Flüsse gemessen werden können, die nicht der strengen Quantisierungsauswahlregel entsprechen, die bei einem geschlossenen supraleitenden Ring erfüllt sein muss. Bei ihm dürfen nur ganzzahlige Vielfache des magnetischen Flussquants

$$\Phi_0 = \left|\frac{h}{2e}\right| = 2.0678 \times 10^{-15}\,\mathrm{Tm}^2$$

die Öffnung durchdringen. Wird er in ein beliebiges Magnetfeld gebracht oder variiert dieses zeitlich, gewährleistet ein induzierter, dem Feld entgegengerichteter, supraleitender Cooper-Paar-Abschirmstrom I_S, dass diese Bedingung erfüllt ist bzw. bleibt [30].

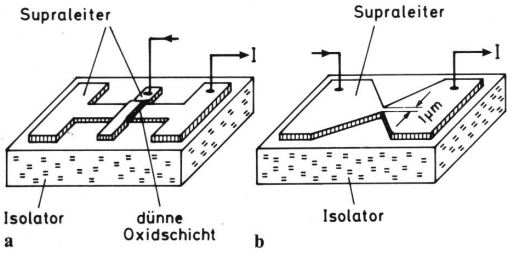


Abbildung 3.5: *Beispiele für Stellen schwacher Kopplung in Supraleitern: (a) Oxid- oder auch normalleitende Tunnelbarriere zwischen zwei Supraleitern, (b) Verjüngung des Supraleiters (aus [30])*

An den Stellen schwacher Kopplung hingegen treten Josephson-Effekte auf. Über die Barrieren hinweg koppeln dabei die Vielteilchenwellenfunktionen Ψ_I und Ψ_{II} der beiden benachbarten Supraleiter (siehe Abb. 3.4), was unmittelbar einen Tunnelstrom I von Cooper-Paaren zur Folge hat [30]. Er hängt im Prinzip nur von der Phasendifferenz der beiden Vielteilchenwellenfunktionen ab. Für die beiden Tunnelbarrieren *a* und *b* folgt dann

$$\begin{aligned} I_a &= I_0 \sin(\delta_a) \\ I_b &= I_0 \sin(\delta_b) \end{aligned}$$

wobei $\delta_{a/b}$ der Phasensprung zwischen Ψ_I und Ψ_{II} an der jeweiligen Barriere ist. Wird nun der Ring in ein *beliebig starkes* magnetisches Feld $\boldsymbol{B}$ gebracht, so werden die Phasendifferenzen durch das Vektorpotential $\boldsymbol{A}$ so beeinflusst, dass

$$\delta_b - \delta_a = \frac{2e}{\hbar} \oint \boldsymbol{A} \cdot d\boldsymbol{s} = \frac{2e}{\hbar} \int \boldsymbol{B} \cdot d\boldsymbol{f}$$

gilt. $d\boldsymbol{s}$ entspricht dabei einem infinitesimalen Wegstückchen entlang des supraleitenden Rings und $d\boldsymbol{f}$ der Normalen der durch den Ring eingeschlossenen Fläche. Es resultiert ein interferenzartiges Verhalten des Gesamtstroms

$$I = 2I_0 \sin(\delta_0) \cos\left(\frac{e}{\hbar} \int \boldsymbol{B} \cdot d\boldsymbol{f}\right),$$

das sich messen lässt. δ_0 ist eine willkürlich definierte Phase [30], die abhängig von der Natur der Tunnelbarrieren und der anliegenden Spannung ist. Maxima des Stroms treten jeweils dann auf, wenn der Cosinus maximal wird, also bei Vielfachen des Flussquants:

$$\int \boldsymbol{B} \cdot d\boldsymbol{f} = N\frac{\pi\hbar}{e} = N\frac{h}{2e}, \qquad N = 1, 2, \ldots$$

In dem verwendeten SQUID ist der supraleitende Ring mit den Josephson-Kontakten durch die in Abb. 3.6 (a) und (b) eingezeichnete supraleitende Spule zweiter Ordnung (*second derivative pick-up coil*) realisiert [31]. Die Stellen schwacher Kopplung befinden sich dabei im Stromkreislauf der supraleitenden Spule, sind aber in der Abbildung nicht eingezeichnet. Die vierschlaufige Anordnung mit entgegengesetzten Wicklungen (+1 bzw. -1) gewährleistet, dass das Rauschen auf ein Minimum reduziert wird. Außerdem addieren sich Messsignale zu Null, die aufgrund von Schwankungen des Magnetfeldes hervorgerufen werden. Das magnetische Moment der Probe wird durch Hindurchziehen durch alle vier Schlaufen gemessen.

Der Aufbau des SQUIDs (Abb. 3.6 (b)) besteht aus der supraleitenden Spule, die um eine aus mehreren Schichten bestehende Röhre gewickelt ist. Diese Schichten bestehen im einzelnen aus der inneren

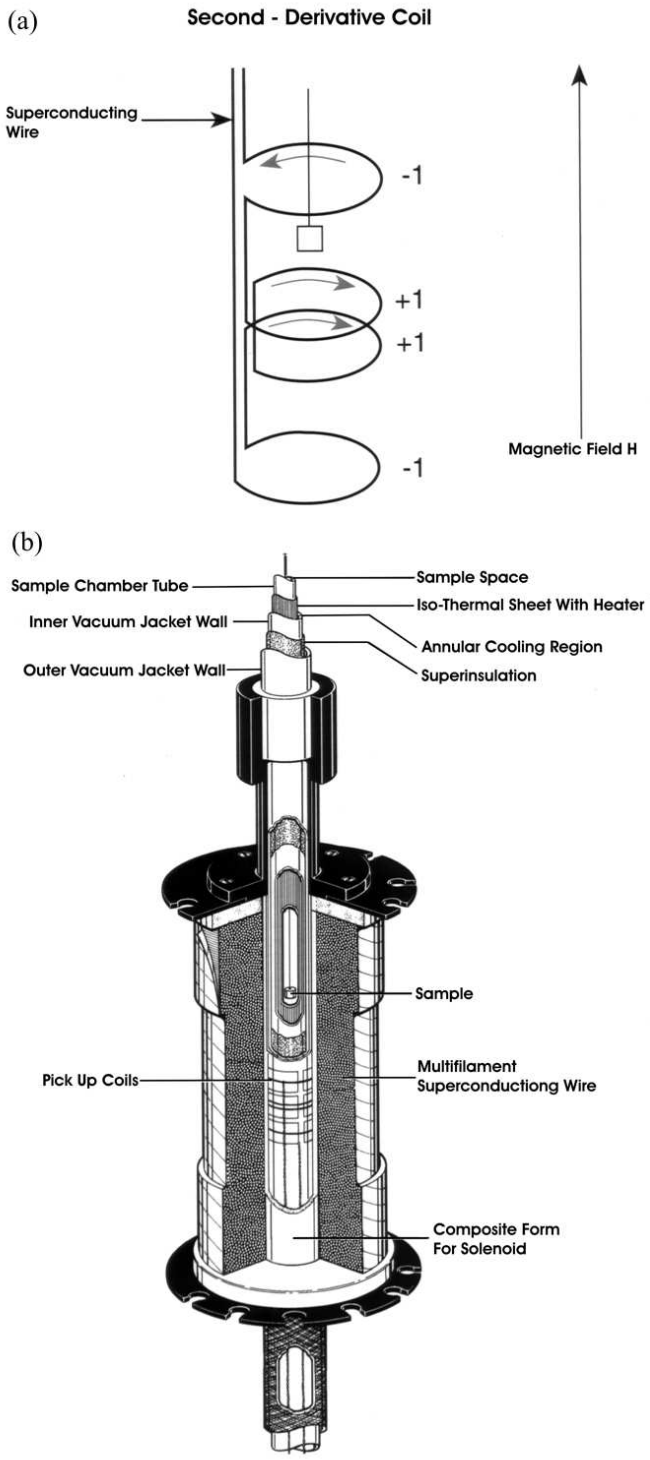


Abbildung 3.6: *Skizzen zum Aufbau des verwendeten SQUIDs der Firma Quantum Design (aus [31])*

Probenröhre (*sample chamber tube*), um die ein Heizelement (*iso-thermal sheet with heater*) gewickelt ist, das die Probe bis auf ca. 330 K heizen kann. Darüber befindet sich ein supraleitendes Schild zur Abschirmung magnetischer Felder (*superinsulation*), das in eine durch die *inner vacuum jacket wall* und *outer vacuum jacket wall* begrenzte Vakuumkammer eingeschlossen ist. Spule und Röhre werden durch eine weitere Hülle abgedeckt (*composite form for solenoid*). Um diesen Aufbau herum befindet sich der supraleitende Elektromagnet (*multifilament superconducting wire*), der ein konstantes, homogenes Magnetfeld am Ort der Messung erzeugt.

Kapitel 4

Nanopartikel im elektromagnetischen Feld

Von grundlegender Bedeutung für Vorhersagen bzw. Auswertungen von optischen Spektren und Farben von Proben, die viele Nanopartikel enthalten, ist das Verständnis der Wechselwirkung der Nanopartikel mit einem einfallenden elektromagnetischen Feld. Sie hängt ab von der Form der Partikel, ihrer Größe, den Materialien aus denen die Partikel und ihre Umgebung bestehen und noch einigen anderen Größen. Das bedeutet, dass eine Theorie, die dies beschreibt, relativ komplex sein muss. Für den einfachsten, in der Praxis allerdings seltenen Fall, nämlich dass die Partikel kugelförmig, gleich groß und weit voneinander entfernt sind, hat Gustav Mie 1908 eine geschlossene elektrodynamische Theorie entwickelt, die sogenannte Mie-Theorie. Sie soll in Kap. 4.1 als Grundlage der Theorie bzw. Analyse in den nächsten Kapiteln dargestellt werden. Sie hat im Laufe der Zeit eine Vielzahl von Erweiterungen und Ergänzungen erfahren, um sie besser an die Realität anzupassen [2]. Dazu gehört auch die Tatsache, dass sich die optischen Materialeigenschaften von Nanopartikeln von denen des massiven Materials unterscheiden.

Ein Phänomen, das bei der Berechnung von optischen Spektren berücksichtigt werden muss, ist, dass aufgrund der Kleinheit in metallischen Nanopartikeln Dämpfungsmechanismen der Leitungselektronen eine Rolle spielen, die im Festkörper nicht vorhanden oder zu vernachlässigen sind. Hierzu gehört zum einen, dass die Elektronen durch Oberflächenstreuung häufiger gestreut werden als im Festkörper, wenn der Durchmesser der Partikel in den Bereich der mittleren freien Weglänge kommt. Zum anderen zeigt sich bei eingebetteten Nanopartikeln, dass die elektronischen Zustände an der Grenzfläche zwischen Einbettmedium und Teilchen ebenfalls einen Einfluss auf die Elektronen haben. Theoretisch können beide Effekte im Rahmen einer erweiterten Drude-Lorentz-Sommerfeld-Theorie verstanden werden. Kap. 4.3 gibt eine kurze Übersicht.

4.1 Mie-Theorie

Ein kugelförmiges Partikel mit Radius $|\boldsymbol{R}| = a$, das aus einem beliebigen Material (Index 1) besteht und im Ursprung des Koordinatensystems liegt, sei in eine nicht absorbierende, homogene, isotrope Matrix (Index 2) eingebettet. Es befinde sich im Fernfeld einer Lichtquelle, so dass auf das Teilchen eine ebene Lichtwelle $(\boldsymbol{E}_i, \boldsymbol{H}_i)$ aus der z-Richtung einfalle und an ihm gestreut und absorbiert werde (Abb. 4.1).

Das Feld innerhalb der Kugel sei mit $(\boldsymbol{E}_1, \boldsymbol{H}_1)$ bezeichnet. Im Matrixmaterial ergibt sich das äußere Gesamtfeld $(\boldsymbol{E}_2, \boldsymbol{H}_2)$ als Superposition des einfallenden und des gestreuten Feldes $(\boldsymbol{E}_s, \boldsymbol{H}_s)$, wobei

$$\boldsymbol{E}_2 = \boldsymbol{E}_i + \boldsymbol{E}_s, \qquad \boldsymbol{H}_2 = \boldsymbol{H}_i + \boldsymbol{H}_s,$$

mit

$$\boldsymbol{E}_i = \boldsymbol{E}_0 \exp\left(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - i\omega t\right), \qquad \boldsymbol{H}_i = \boldsymbol{H}_0 \exp\left(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - i\omega t\right)$$

ist. $\boldsymbol{k}$ bezeichnet den Wellenvektor in Medium 2 und $\boldsymbol{r}$ den Ortsvektor.

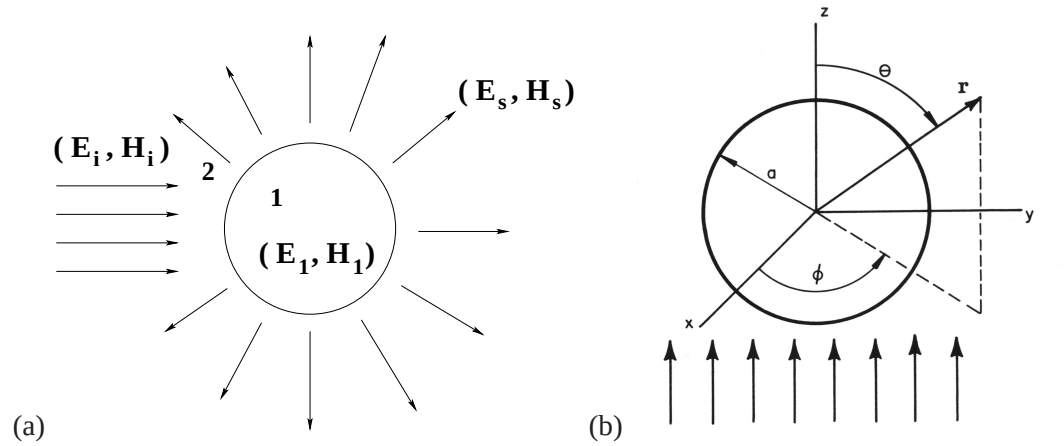


Abbildung 4.1: *(a) Ein kugelförmiges Teilchen aus einem Material (1) ist eingebettet in eine Matrix (2) und wird durch ein ebenes Feld* $(\boldsymbol{E}_i, \boldsymbol{H}_i)$ *bestrahlt. Dadurch bildet sich in seinem Inneren ein Feld* $(\boldsymbol{E}_1, \boldsymbol{H}_1)$ *aus. Das Streufeld ist mit* $(\boldsymbol{E}_s, \boldsymbol{H}_s)$ *bezeichnet. (b) Dasselbe Partikel, um* $90\,^\circ$ *gedreht (aus [32]). Sein Zentrum bildet den Ursprung des verwendeten Koordinatensystems. Eingezeichnet sind die Kugelkoordinaten* (r, θ, ϕ) *und das einfallende Feld.*

Sowohl für das innere als auch für das äußere Feld gelten die divergenzfreien Maxwellgleichungen [32] und die Wellengleichungen

$$\begin{aligned} \nabla^2 \boldsymbol{E} + k^2 \boldsymbol{E} &= 0 \\ \nabla^2 \boldsymbol{H} + k^2 \boldsymbol{H} &= 0. \end{aligned} \tag{4.1}$$

4.1.1 Entwicklung der einfallenden ebenen Welle

Die einfallende ebene Welle passt nicht zu der kugelförmigen Symmetrie des Problems. Ziel ist es deshalb, das Feld in sphärische Vektorfunktionen zu entwickeln, deren Summe dieselben Eigenschaften besitzen wie $\boldsymbol{E}_i$ und $\boldsymbol{H}_i$ [32]. Im Folgenden wird nicht die Herleitung von Mie, sondern die von Bohren und Huffman [32] angegeben.

Nach einigen Überlegungen zeigt sich, dass aus einem konstanten Vektor $\boldsymbol{R}$ (Radius der Kugel) und einer skalaren Funktion ψ zwei Vektoren

$$\boldsymbol{M} = \nabla \times (\boldsymbol{R}\psi) \tag{4.2}$$

$$\boldsymbol{N} = \frac{1}{k} (\nabla \times \boldsymbol{M}). \tag{4.3}$$

konstruiert werden können, die sowohl die Divergenzfreiheit erfüllen als auch wechselseitig voneinander abhängig sind, da $\nabla \times \boldsymbol{N} = k\boldsymbol{M}$ gilt. Sie bilden den Ausgangspunkt für die Entwicklung.

Zunächst muss die Gestalt der Funktion ψ geklärt werden. Dies geschieht, indem man eine der Vektorfunktionen in die Wellengleichung einsetzt,

$$\nabla^2 \boldsymbol{M} + k^2 \boldsymbol{M} = \nabla \times \left[\boldsymbol{R} \left(\nabla^2 \psi + k^2 \psi \right) \right] = 0,$$

und dadurch die Bestimmungsgleichung für ψ erhält. Sie entspricht der eindimensionalen Wellengleichung und schreibt sich in Kugelkoordinaten (r, θ, ϕ) (siehe Abb. 4.1 (b)) als

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \psi(r,\theta,\phi) \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \psi(r,\theta,\phi) \right) \\ + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \psi(r,\theta,\phi) + k^2 \psi(r,\theta,\phi) &= 0. \end{aligned} \tag{4.4}$$

Mit Hilfe des Separationsansatzes $\psi(r,\theta,\phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ lässt sie sich nach Variablen trennen und man erhält die folgenden drei Gleichungen:

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \left[k^2r^2 - l\,(l+1)\right]R = 0 \tag{4.5}$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) + \left[l\,(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right]\Theta = 0 \tag{4.6}$$

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0 \tag{4.7}$$

Die Separationskoeffizienten wurden bereits geeignet gewählt. Die Lösungen ergeben sich wie folgt:

- Führt man in Gl. 4.5 die dimensionslose Variable $\rho = kr$ ein, so ergibt sich nach kurzer Umformung die Besselsche Differentialgleichung

  $$\frac{1}{\rho^2}\frac{d}{d\rho}\left(\rho^2\frac{d}{d\rho}R\right) + \left(1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)R = 0,$$

  die sowohl durch die sphärischen Bessel- und Neumann-Funktionen

  $$\begin{aligned} j_l(\rho) &= (-\rho)^l\left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^l\frac{\sin\rho}{\rho}, \\ n_l(\rho) &= -(\rho)^l\left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^l\frac{\cos\rho}{\rho}, \end{aligned}$$

  als auch durch ihre Linearkombinationen, die sogenannten Hankel-Funktionen,

  $$\begin{aligned} h_l^{(+)}(\rho) &= j_l(\rho) + in_l(\rho), \\ h_l^{(-)}(\rho) &= j_l(\rho) - in_l(\rho), \end{aligned}$$

  gelöst wird.

- Gl. 4.6 wird durch die verallgemeinerten Legendrepolynome

  $$P_l^m(\cos\theta) = \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\left(1-\cos^2\theta\right)^{l/2}\frac{d^mP_l(\cos\theta)}{d(\cos\theta)^m}$$

  vom Grad l und der Ordnung m gelöst, wobei $l = m, m+1, \ldots$ gilt. Die $P_l(\cos\theta)$ sind die normalen Legendrepolynome, in die die $P_l^m(\cos\theta)$ für $m = 0$ übergehen.

- Gl. 4.7 hat zwei linear unabhängige Lösungen

  $$\Phi_e = \cos(m\phi) \quad \text{und} \quad \Phi_o = \sin(m\phi),$$

  wobei die Indizes e und o für *even* (gerade) und *odd* (ungerade) stehen.

Damit existieren für den Separationsansatz zwei linear unabhängige Ausdrücke

$$\psi_{eml}(r,\theta,\phi) = \cos(m\phi)P_l^m(\cos\theta)z_l(kr) \tag{4.8}$$

$$\psi_{oml}(r,\theta,\phi) = \sin(m\phi)P_l^m(\cos\theta)z_l(kr), \tag{4.9}$$

aus denen sich vier sphärische Vektorfunktionen

$$\boldsymbol{M}_{eml} = \nabla \times (\boldsymbol{R}\psi_{eml}), \tag{4.10}$$
$$\boldsymbol{M}_{oml} = \nabla \times (\boldsymbol{R}\psi_{oml}), \tag{4.11}$$
$$\boldsymbol{N}_{eml} = \frac{1}{k}(\nabla \times \boldsymbol{M}_{eml}), \tag{4.12}$$
$$\boldsymbol{N}_{oml} = \frac{1}{k}(\nabla \times \boldsymbol{M}_{oml}), \tag{4.13}$$

ableiten, die für die Entwicklung des einfallenden Feldes zur Verfügung stehen. Die $z_l(kr)$ bezeichnen eine der vier möglichen Lösungsfunktionen der radialen Differentialgleichung $j_l(kr)$, $n_l(kr)$, $h_l^{(+)}(kr)$ und $h_l^{(-)}(kr)$, deren Wahl zunächst einmal frei ist und erst durch Randbedingungen festgelegt wird.

Die Entwicklung des elektrischen Feldes liefert den Ausdruck

$$\boldsymbol{E}_i = \sum_{m=0}^{\infty}\sum_{l=m}^{\infty}\left(B_{eml}\boldsymbol{M}_{eml} + B_{oml}\boldsymbol{M}_{oml} + A_{eml}\boldsymbol{N}_{eml} + A_{oml}\boldsymbol{N}_{oml}\right), \tag{4.14}$$

wobei die Koeffizienten die Form

$$B_{eml} = \frac{\displaystyle\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \boldsymbol{E}_i \cdot \boldsymbol{M}_{eml}\sin(\theta)\,d\theta d\phi}{\displaystyle\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} |\boldsymbol{M}_{eml}|^2 \sin(\theta)\,d\theta d\phi}, \quad \ldots$$

besitzen. Die Gleichung vereinfacht sich aufgrund der Orthogonalität von Sinus und Cosinus und der Forderung nach der Endlichkeit des Feldes im Ursprung auf

$$\boldsymbol{E}_i = E_0 \sum_{l=1}^{\infty} i^l \frac{2l+1}{l(l+1)}\left(\boldsymbol{M}_{o1l}^{(1)} - i\boldsymbol{N}_{e1l}^{(1)}\right). \tag{4.15}$$

Der hochgestellte Index (1) deutet hier die Verwendung der sphärischen Bessel-Funktionen $j_l(kr)$ an. Die Koeffizienten

$$B_{o1l} = i^l E_0 \frac{2l+1}{l(l+1)} \quad \text{und} \quad A_{e1l} = -iE_0\, i^l \frac{2l+1}{l(l+1)}$$

wurden in Gl. 4.15 bereits eingesetzt. Sie ergeben sich aus relativ länglichen Berechnungen (siehe [32]). Das zugehörige Magnetfeld folgt aus den Maxwell-Gleichungen:

$$\boldsymbol{H}_i = -\frac{k}{\omega\mu}E_0 \sum_{l=1}^{\infty} i^l \frac{2l+1}{l(l+1)}\left(\boldsymbol{M}_{e1l}^{(1)} + i\boldsymbol{N}_{o1l}^{(1)}\right) \tag{4.16}$$

4.1.2 Das innere und das gestreute Feld

An der Grenzfläche des Partikels müssen die Tangentialkomponenten des Feldes im Außenraum $(\boldsymbol{E}_2, \boldsymbol{H}_2)$ und im Inneren des Partikels $(\boldsymbol{E}_1, \boldsymbol{H}_1)$ stetig ineinander übergehen. Das bedeutet, dass die Randbedingungen

$$[\boldsymbol{E}_2(\boldsymbol{R}) - \boldsymbol{E}_1(\boldsymbol{R})] \times \hat{\boldsymbol{e}}_r = [\boldsymbol{H}_2(\boldsymbol{R}) - \boldsymbol{H}_1(\boldsymbol{R})] \times \hat{\boldsymbol{e}}_r = 0 \tag{4.17}$$

erfüllt sein müssen. Der Vektor $\hat{\boldsymbol{e}}_r$ ist der radiale Einheitsvektor, der senkrecht auf der Kugeloberfläche steht und nach außen gerichtet ist (siehe Abb. 4.1 (b)). Die Lösung dieser Gleichung (siehe [32]) ergibt für das innere Feld

$$\boldsymbol{E}_1 = \sum_{l=1}^{\infty} E_l \left(c_l \boldsymbol{M}_{o1l}^{(1)} - i d_l \boldsymbol{N}_{e1l}^{(1)} \right), \tag{4.18}$$

$$\boldsymbol{H}_1 = -\frac{k_1}{\omega \mu_1} \sum_{l=1}^{\infty} E_l \left(d_l \boldsymbol{M}_{e1l}^{(1)} + i c_l \boldsymbol{N}_{o1l}^{(1)} \right). \tag{4.19}$$

Es ist klar, dass die Felder im Inneren (d. h. im Zentrum) des Partikels nicht unendlich groß werden dürfen. Aus diesem Grund sind auch hier nur die Bessel-Funktionen $j_l(kr)$ zugelassen. Die Größen k_1 und μ_1 bezeichnen den Wellenvektor bzw. die magnetische Permeabilität des Teilchens. Die Feldamplitude E_l schreibt sich als

$$E_l = i^l E_0 \frac{2l+1}{l(l+1)}.$$

Die Koeffizienten c_l und d_l schließlich haben die Form [32]

$$c_l = \frac{\mu_1 j_l(x) \left[x h_l^{(+)}(x) \right]' - \mu_1 h_l^{(+)}(x) \left[x j_l(x) \right]'}{\mu_1 j_l(nx) \left[x h_l^{(+)}(x) \right]' - \mu h_l^{(+)}(x) \left[n x j_l(nx) \right]'},$$

$$d_l = \frac{\mu_1 n j_l(x) \left[x h_l^{(+)}(x) \right]' - \mu_1 n h_l^{(+)}(x) \left[x j_l(x) \right]'}{\mu n^2 j_l(nx) \left[x h_l^{(+)}(x) \right]' - \mu_1 h_l^{(+)}(x) \left[n x j_l(nx) \right]'},$$

wobei der dimensionslose Abstandsparameter

$$x = ka = \frac{2\pi N(\omega) a}{\lambda}$$

und der relative, im Allgemeinen komplexe Brechungsindex

$$n = n(\omega) = \frac{k_1}{k} = \frac{N_1(\omega)}{N(\omega)}$$

eingeführt wurde. $N(\omega)$ und $N_1(\omega)$ sind die (frequenzabhängigen) Brechungsindizes der Matrix bzw. des Partikels. $N(\omega)$ sei auf reelle Werte beschränkt (nicht absorbierende Matrix). Der Strich ($'$) bedeutet die Ableitung nach der jeweiligen Variablen.

Für das gestreute Feld sind alle Lösungen der Gl. 4.5 zulässig, da sie alle im Außenraum unproblematisch sind. Es ist deshalb bequem, eine der Hankel-Funktion zu wählen. Da physikalisch nur eine vom Partikel sich entfernende Welle Sinn macht, kommt nur $h_l^{(+)}(kr)$ in Frage. Die Lösung der Gl. 4.17 für das gestreute Feld ergibt daher

$$\boldsymbol{E}_s = \sum_{l=1}^{\infty} E_l \left(i a_l \boldsymbol{N}_{e1l}^{(3)} - b_l \boldsymbol{M}_{o1l}^{(3)} \right), \tag{4.20}$$

$$\boldsymbol{H}_s = \frac{k}{\omega \mu} \sum_{l=1}^{\infty} E_l \left(i b_l \boldsymbol{N}_{o1l}^{(3)} + a_l \boldsymbol{M}_{e1l}^{(3)} \right). \tag{4.21}$$

Der hochgestellte Index (3) bezeichnet die Verwendung der ersten Hankel-Funktion.

a_l und b_l sind die sogenannten Streu- bzw. Mie-Koeffizienten. Ist $n(\omega)$ komplex, so enthalten sie zudem die Absorption im Teilchen. Sie ergeben sich in einer besonders kompakten Form, wenn man neben den Größen x und n noch zusätzlich die Riccati-Bessel-Funktionen

$$\psi_l(\rho) = \rho j_l(\rho) \quad \text{und} \quad \xi_l(\rho) = \rho h_l^{(+)}(\rho)$$

einführt. Nimmt man an, dass die Permeabilität der Matrix und des Partikelmaterials ungefähr gleich sind – was für den hochfrequenten optischen Spektralbereich mit $\mu \approx \mu_1 \approx 1$ richtig ist –, dann ergeben sie sich zu

$$a_l = \frac{n\psi_l(nx)\psi_l'(x) - \psi_l(x)\psi_l'(nx)}{n\psi_l(nx)\xi_l'(x) - \xi_l(x)\psi_l'(nx)}, \tag{4.22}$$

$$b_l = \frac{\psi_l(nx)\psi_l'(x) - n\psi_l(x)\psi_l'(nx)}{\psi_l(nx)\xi_l'(x) - n\xi_l(x)\psi_l'(nx)}. \tag{4.23}$$

Für den Fall, dass $n = 1$ ist, verschwinden beide Koeffizienten. Dies ist physikalisch auch sinnvoll, da ein nicht anwesendes Partikel keine Streustrahlung generiert.

4.1.3 Der Extinktionsquerschnitt C_{ext}

Liegen ein oder mehrere Nanopartikel im Strahlungsfeld einer Lichtquelle, so wird ein Detektor hinter der Probe eine Abnahme der Strahlungsenergie zumindest über einen Teil des Spektrums messen. Dieser Verlust wird als Extinktion bezeichnet und kommt durch die Absorption und Streuung von Strahlung durch die Partikel zustande. Er wird beschrieben durch den Extinktionsquerschnitt C_{ext}, der in den Exponenten des Lambert-Beerschen Gesetzes [2, 32] eingeht:

$$I_t = I_i \exp\left(-c_{np} \cdot C_{ext} \cdot d\right) \tag{4.24}$$

I_t ist die transmittierte Intensität eines einfallenden Parallelbündels hinter der Probe, d. h. sie enthält eventuelle Reflexionsverluste an Probengrenzflächen. Die Größe c_{np} ist die Teilchenzahldichte der Nanopartikel und d die Dicke der Probe.

Um C_{ext} zu berechnen, sei folgende Überlegung angestellt: Ein kugelförmiges Partikel befinde sich in der Mitte einer virtuellen Kugelschale. Der Netto-Energieeintrag durch die Oberfläche in die Kugelschale hinein sei mit W_a bezeichnet. Er setzt sich zusammen aus den Beiträgen der Strahlung, die in die Kugelschale eindringt (W_i), die durch Streuung nach außen abgegeben wird (W_s) und die innerhalb der Kugelschale verloren geht (W_{ext}):

$$W_a = W_i - W_s + W_{ext}$$

Die einzelnen Terme sind

$$\begin{aligned}
W_a = &\quad -\int_A \boldsymbol{S} \cdot \hat{\boldsymbol{e}}_r \, dA &&= -\frac{1}{2}\int_A \mathrm{Re}\{\boldsymbol{E}_2 \times \boldsymbol{H}_2^*\} \cdot \hat{\boldsymbol{e}}_r \, dA, \\
W_i = &\quad -\int_A \boldsymbol{S}_i \cdot \hat{\boldsymbol{e}}_r \, dA &&= -\frac{1}{2}\int_A \mathrm{Re}\{\boldsymbol{E}_i \times \boldsymbol{H}_i^*\} \cdot \hat{\boldsymbol{e}}_r \, dA, \\
W_s = &\quad +\int_A \boldsymbol{S}_s \cdot \hat{\boldsymbol{e}}_r \, dA &&= +\frac{1}{2}\int_A \mathrm{Re}\{\boldsymbol{E}_s \times \boldsymbol{H}_s^*\} \cdot \hat{\boldsymbol{e}}_r \, dA, \\
W_{ext} = &\quad -\int_A \boldsymbol{S}_{ext} \cdot \hat{\boldsymbol{e}}_r \, dA &&= -\frac{1}{2}\int_A \mathrm{Re}\{\boldsymbol{E}_i \times \boldsymbol{H}_s^* + \boldsymbol{E}_s \times \boldsymbol{H}_i^*\} \cdot \hat{\boldsymbol{e}}_r \, dA,
\end{aligned}$$

mit dem Poynting-Vektor $\boldsymbol{S}$ und der Oberfläche der Kugel A. Beim Ausführen des Oberflächenintegrals verschwindet W_i der unbeeinflussten einfallenden Welle. Der Verlust W_{ext} an Strahlungsenergie wird damit nur durch die Summe aus Streu- und Absorptionsanteil bestimmt:

$$W_{ext} = W_a + W_s$$

Seine Berechnung unter Verwendung der Gl. 4.15, 4.16, 4.20 und 4.21 ist langwierig und in [32] beschrieben. Bezieht man ihn auf die Intensität der einfallenden Strahlung I_i, dann erhält man den Extinktionsquerschnitt

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_i} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)\ \mathrm{Re}\{a_l + b_l\} \tag{4.25}$$

mit den Koeffizienten a_l und b_l aus Gl. 4.22 und 4.23.

Dieses Ergebnis ist exakt und es ist im Prinzip nicht notwendig, Näherungen einzuführen. Da allerdings die Koeffizienten a_l und b_l sehr rechenintensiv sind und ihre Berechnung selbst bei den heutigen Computerkapazitäten viel Zeit in Anspruch nehmen kann, ist es sinnvoll, für Spezialfälle eine Vereinfachung des Ausdrucks für C_{ext} zu erzielen. Ein solcher ist der Fall, dass die Wellenlänge der einfallenden Strahlung sehr viel größer als der Radius des Teilchens ist. Es gilt dann $|\boldsymbol{R}| \ll \lambda$, bzw. $x \ll 1$ und $|nx| \ll 1$. Anschaulich bedeutet das, dass sich das Feld über den Partikeldurchmesser kaum merklich ändert. In den Mie-Koeffizienten können dann Terme der Ordnung $O(x^2)$ und höher vernachlässigt werden und der Extinktionskoeffizient reduziert sich auf [32]

$$C_{ext} \approx 4\pi a^2 x\, \mathrm{Im}\left\{\frac{n^2-1}{n^2+2}\right\}. \tag{4.26}$$

Dies ist die sogenannte quasistatische Näherung für kleine Teilchen. Sie kann noch kompakter geschrieben werden, wenn man bedenkt, dass der Brechnungsindex mit der dielektrischen Funktion über den Zusammenhang

$$N(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$$

verbunden ist, und dass die Polarisierbarkeit einer Kugel sich zu

$$\alpha(\omega) = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m(\omega)}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m(\omega)}$$

ergibt:

$$\begin{aligned} C_{ext} &= k\, \mathrm{Im}\{\alpha(\omega)\} \\ &= 9V\frac{\omega}{c_0}\, \varepsilon_m(\omega)^{3/2}\, \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m(\omega)]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \end{aligned} \tag{4.27}$$

$\varepsilon_m(\omega) = N^2(\omega)$ ist die reelle dielektrische Funktion des Einbettmediums, $\varepsilon(\omega) = N_1^2(\omega)$ die im Allgemeinen komplexe des Partikels und V sein Volumen. Im zweiten Teil der Gleichung wurde berücksichtigt, dass die Lichtgeschwindigkeit in einem Medium $c = c_0/\sqrt{\varepsilon_m(\omega)}$ ist. $\varepsilon_1(\omega)$ und $\varepsilon_2(\omega)$ sind der Real- und Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$.

Maxima von C_{ext} treten genau dann auf, wenn

$$\frac{dC_{ext}}{d\omega} \stackrel{!}{=} 0 \tag{4.28}$$

erfüllt ist (C_{ext} wird im Allgemeinen nicht negativ.). Dies ist unter Verwendung von Gl. 4.27 und der Annahme eines flachen Verlaufs von $\varepsilon_m(\omega)$ (dielektrische Matrixmaterialien) an den Stellen der Fall, wo

$$\varepsilon_1(\omega) \approx \frac{-2\varepsilon_m(\omega) + \omega\left(\frac{d\varepsilon_1(\omega)}{d\omega}\right) - 2\frac{\omega}{\varepsilon_2(\omega)}\left(\frac{d\varepsilon_2(\omega)}{d\omega}\right)}{1 + \frac{\omega}{\varepsilon_2(\omega)}\left(\frac{d\varepsilon_2(\omega)}{d\omega}\right)} \tag{4.29}$$

gilt. Verlaufen $\varepsilon_1(\omega)$ und $\varepsilon_2(\omega)$ ebenfalls flach und/oder ist $\varepsilon_2(\omega)$ sehr groß, dann gilt zumeist in guter Näherung

$$\varepsilon_1(\omega) \approx -2\varepsilon_m(\omega).$$

Die Resonanzen sind Folge des Zusammenwirkens der verschiedenen Felder und werden daher bisweilen als dielektrische Resonanzen bezeichnet. In metallischen Teilchen sind sie zumeist mit kollektiven Elektronenanregungen verknüpft. Trotzdem ist es bei ihnen nicht angebracht, ohne vorherige Überprüfung von einem Oberflächen-Plasmon-Polariton zu sprechen. Im Rahmen dieser Arbeit wird deshalb in der Regel ganz allgemein der Begriff „Mie-Resonanz“ benutzt. Handelt es sich um eine mit dem elektromagnetischen Feld verknüpfte Plasmon-Anregung, also um ein kugelsymmetisches Plasmon-Polariton, wird auch von einem „Mie-Plasmon“ gesprochen.

4.1.4 Gültigkeit der Mie-Theorie

Die Gültigkeit der Mie-Theorie ist beschränkt. Man erhält exakte Ergebnisse im Allgemeinen nur für Nanopartikel im freien Strahl oder eingebettet in eine Matrix, wenn die Wechselwirkungen zwischen ihnen vernachlässigbar klein sind. Als Faustregel kann ein Abstand zwischen den Teilchen i und j von $D_{ij} \gtrsim 5(a_i + a_j)$ angegeben werden [35], für den dies der Fall ist. a_i und a_j sind dabei die Radien der beiden Partikel. Unter Berücksichtigung einiger Anpassungen kann die Mie-Theorie auch als akzeptable erste Näherung für nicht kugelförmige Nanopartikel mit $R \ll \lambda$, für auf ein Substrat deponierte oder für schwach miteinander wechselwirkende Teilchen verwendet werden. Keine Übereinstimmung mit dem Experiment erhält man, wenn es sich um größere, nicht kugelförmige, stark miteinander wechselwirkende Aggregate oder um Kern-Hülle-Teilchen handelt. Hier sind Erweiterungen der Mie-Theorie zu verwenden, die diese Fälle beschreiben können (siehe [2]).

4.2 Erweiterung der Mie-Theorie auf Aggregate

Wie bereits im vorigen Kapitel 4.1.4 beschrieben wurde, endet die Gültigkeit der „einfachen“ Mie-Theorie dort, wo die Partikel eng beieinander liegen und miteinander wechselwirken. Dies ist bei Teilchenaggregaten der Fall, die in den hier vorgestellten Experimenten bei geringen Verdünnungen häufig entweder schon im freien Teilchenstrahl oder bei der Deposition auf dem Substrat entstanden. Sie werden durch die sogenannte Generalisierte Mie-Theorie (GMT) beschrieben, die zusätzlich zu der Wechselwirkung eines Partikels i mit dem einfallenden Feld die elektromagnetischen Wechselwirkungen durch die Streufelder aller anderen Teilchen j, $j \neq i$, im Aggregat berücksichtigt. Für die theoretische Beschreibung geht man von der in Abb. 4.2 dargestellten Anordnung aus. Die ebene Welle fällt dabei entlang der x-Achse ein und wird durch die einzelnen Partikel gestreut.

Für jedes einzelne Teilchen i lassen sich das innere und das äußere Feld $(\boldsymbol{E}_1(i), \boldsymbol{H}_1(i))$ und $(\boldsymbol{E}_2(i), \boldsymbol{H}_2(i))$ wie folgt schreiben (Notation nach [35], siehe auch Kap. 4.1):

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{E}_1(i) &= E_0 \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \left\{ S_{lm}(i) \boldsymbol{M}^i_{lm1}(K) + T_{lm}(i) \boldsymbol{N}^i_{lm1}(K) \right\} \\
\boldsymbol{H}_1(i) &= \frac{K}{kH_0} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \left\{ T_{lm}(i) \boldsymbol{M}_{lm1}(K) + S_{lm}(i) \boldsymbol{N}^i_{lm1}(K) \right\} \\
\\
\boldsymbol{E}_2(i) &= \boldsymbol{E}_i(i) + \boldsymbol{E}_s(i) + \sum_{j \neq i}^{N} \boldsymbol{E}_s(j)
\end{aligned}$$

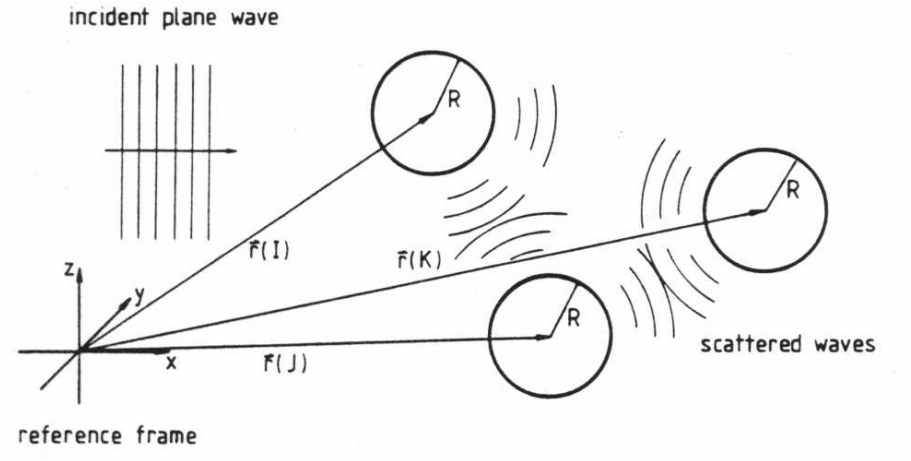


Abbildung 4.2: *Einfallende ebene Welle und gestreute Wellen für ein Aggregat aus kugelförmigen Partikeln. Diese Zeichnung beschreibt den Ausgangspunkt der Generalisierten Mie-Theorie. (aus [35])*

$$
\begin{aligned}
&= E_0 \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \left\{ a_{lm}(i) \boldsymbol{M}^i_{lm1}(k) + b_{lm}(i) \boldsymbol{N}^i_{lm1}(k) \right\} \\
&\quad + E_0 \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \left\{ c_{lm}(i) \boldsymbol{M}^i_{lm3}(k) + d_{lm}(i) \boldsymbol{N}^i_{lm3}(k) \right\} \\
&\quad + E_0 \sum_{j \neq i}^{N} \sum_{q=1}^{\infty} \sum_{p=-q}^{q} \left\{ c_{qp}(j) \boldsymbol{M}^j_{qp3}(k) + d_{qp}(j) \boldsymbol{N}^j_{qp3}(k) \right\} \\
\boldsymbol{H}_2(i) &= \boldsymbol{H}_i(i) + \boldsymbol{H}_s(i) + \sum_{j \neq i}^{N} \boldsymbol{H}_s(j) \\
&= H_0 \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \left\{ b_{lm}(i) \boldsymbol{M}^i_{lm1}(k) + a_{lm}(i) \boldsymbol{N}^i_{lm1}(k) \right\} \\
&\quad + H_0 \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \left\{ d_{lm}(i) \boldsymbol{M}^i_{lm3}(k) + c_{lm}(i) \boldsymbol{N}^i_{lm3}(k) \right\} \\
&\quad + H_0 \sum_{j \neq i}^{N} \sum_{q=1}^{\infty} \sum_{p=-q}^{q} \left\{ d_{qp}(j) \boldsymbol{M}^j_{qp3}(k) + c_{qp}(j) \boldsymbol{N}^j_{qp3}(k) \right\}
\end{aligned}
$$

S_{lm}, T_{lm}, a_{lm}, b_{lm}, c_{lm} und d_{lm} sowie c_{qp} und d_{qp} sind die Entwicklungskoeffizienten. K ist hier der komplexe Wellenvektor im Partikel und k der reelle in der Matrix. Die Amplitude des magnetischen Feldes ist über die Beziehung $H_0 = kE_0/(i\omega\mu_0)$ mit der des elektrischen Feldes verbunden [35]. $\boldsymbol{M}$ und $\boldsymbol{N}$ haben dieselbe Form wie in Kap. 4.1. Dadurch reduziert sich auch hier das Problem auf die Lösung der skalaren Wellengleichung mit dem Ansatz

$$\psi_{lm}(r, \theta, \phi) = z_l(kr) \frac{Y_{lm}(\theta, \phi)}{\sqrt{l(l+1)}},$$

wobei $z_l(kr)$ eine der Besselfunktionen (siehe Kap. 4.1) und $Y_{lm}(\theta, \phi)$ eine Kugelflächenfunktion ist.

Nach länglicher Rechnung, die analog zur Herleitung der Mie-Theorie verläuft, erhält man mit Hilfe der Randbedingungen an der Kugeloberfläche für die Entwicklungskoeffizienten a_{lm} und b_{lm} der gestreuten und c_{lm} und d_{lm} der einfallenden Welle den folgenden Satz an gekoppelten linearen Gleichungen:

$$c_{lm}(i) - b_l(i) \sum_{j\neq i}^{N} \sum_{q=1}^{\infty} \sum_{p=-q}^{q} \Big\{ c_{qp}(j) A_{qplm}(i,j) + d_{qp}(j) B_{qplm}(i,j) \Big\} = b_l(i) a_{lm}(i) \quad (4.30)$$

$$d_{lm}(i) - a_l(i) \sum_{j\neq i}^{N} \sum_{q=1}^{\infty} \sum_{p=-q}^{q} \Big\{ d_{qp}(j) A_{qplm}(i,j) + c_{qp}(j) B_{qplm}(i,j) \Big\} = a_l(i) b_{lm} \quad (4.31)$$

Die Koeffizienten $a_l(i)$ und $b_l(i)$ sind identisch mit denen für einzelne Teilchen a_l und b_l aus den Gleichungen 4.22 und 4.23. Für die $A_{qplm}(i,j)$ und $B_{qplm}(i,j)$ gilt

$$\begin{aligned} A_{qplm}(i,j) &= \left\langle \boldsymbol{M}^j_{qp3} | \boldsymbol{M}^i_{lm1} \right\rangle = \left\langle \boldsymbol{N}^j_{qp3} | \boldsymbol{N}^i_{lm1} \right\rangle \\ B_{qplm}(i,j) &= \left\langle \boldsymbol{M}^j_{qp3} | \boldsymbol{N}^i_{lm1} \right\rangle = \left\langle \boldsymbol{N}^j_{qp3} | \boldsymbol{M}^i_{lm1} \right\rangle \end{aligned}$$

Durch die Lösung dieses Satzes von Gleichungen erhält man den Extinktionsquerschnitt $C_{ext}(N)$ für das komplette Aggregat [35]:

$$C_{ext}(N) = \frac{W_{ext}(N)}{I_0} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \mathrm{Re}\left\{ a_{lm}(i) c^*_{lm}(i) + b_{lm}(i) d^*_{lm}(i) \right\} \quad (4.32)$$

Er berücksichtigt nun nicht nur die Eigenschaften einzelner Teilchen, sondern beinhaltet ebenfalls die elektromagnetische Kopplung innerhalb des gesamten Aggregats. Damit bietet die GMT die Möglichkeit, realistischere Beschreibungen von Vielteilchen-Proben zu erstellen, als mit der Mie-Theorie zu erzielen sind. Ebenso wie die Mie-Theorie ist auch die GMT eine formal exakte Lösung der Elektrodynamik.

4.3 Dämpfung von Elektronen in Nanopartikeln

Aufgrund ihrer Kleinheit und des großen Verhältnisses der Oberflächenatome zu den Volumenatomen, treten in Nanopartikeln zusätzliche Streueffekte der Leitungselektronen auf oder sind nicht mehr vernachlässigbar. Sie führen zu einer signifikanten Verkürzung der mittleren Zeit zwischen zwei Stößen τ und erhöhen dadurch die Dämpfung des Elektronensystems. Die größten Auswirkungen haben dabei zum einen die erhöhte Wahrscheinlichkeit der Streuung an der Partikeloberfläche, wenn der Durchmesser der Teilchen kleiner oder ungefähr gleich der mittleren freien Weglänge der Elektronen ist ($2R \lesssim l_e$). Zum anderen bilden sich an der Grenzfläche zwischen Partikel und Einbettmedium gemischte Grenzflächenzustände aus, in die Elektronen für eine gewisse Zeit übergehen können.

Dies kann im Rahmen der semi-klassischen Drude-Lorentz-Sommerfeld-Theorie berücksichtigt werden, indem man einen zusätzlichen Dämpfungsterm in die Bewegungsgleichung der einzelnen Elektronen einführt [33]:

$$m_e \ddot{\boldsymbol{r}} + \frac{m_e}{\tau_{bulk}} \dot{\boldsymbol{r}} + \frac{m_e}{\tau(R)} \dot{\boldsymbol{r}} = e \boldsymbol{E}_i \quad (4.33)$$

m_e ist die Masse eines Elektrons, τ_{bulk} die mittlere Stoßzeit im Massivmaterial, e die Elementarladung und $\boldsymbol{E}_i$ das einfallende elektrische Feld. Die Größe $\tau(R)$ beinhaltet die zusätzliche Dämpfung durch die Oberflächenstreuung und die Grenzflächenzustände. Beide Beiträge sind voneinander und von den Effekten im Massivmaterial unabhängig [33], weshalb der entsprechende Term additiv eingeht (Mathiessen-Regel, [2]).

Den Ausdruck für die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega, R)$ erhält man, indem man für die Geschwindigkeit der Elektronen

$$\dot{\boldsymbol{r}} = \dot{\boldsymbol{r}}_0 \exp\left(-i\omega t\right).$$

ansetzt. Die daraus folgende Lösung der Gl. 4.33 wird dann unter Verwendung der elektrischen Stromdichte $\boldsymbol{j} = n_e e\dot{\boldsymbol{r}} = \sigma(\omega, R)\boldsymbol{E}_i$ in den Zusammenhang $\varepsilon(\omega, R) = 1 + i\sigma(\omega, R)/\left(\varepsilon_0\omega + \chi_{ib}(\omega)\right)$ eingesetzt. Dabei ist $\sigma(\omega, R)$ die Leitfähigkeit, $\boldsymbol{E}_i$ das angelegte elektrische Feld, $\varepsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12}$ As/Vm die elektrische Feldkonstante und $\chi_{ib}(\omega)$ der Anteil der (komplexen) Suszeptibilität, der Interbandübergänge berücksichtigt. Man erhält

$$\varepsilon(\omega, R) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma(R)} + \chi_{ib}(\omega) \tag{4.34}$$

mit der Plasmafrequenz $\omega_p = \left(n_e e^2/\varepsilon_0 m_e\right)^{1/2}$. $\gamma(R)$ ist die durch den Größeneffekt modifizierte Dämpfungskonstante. Sie setzt sich zusammen aus dem Wert γ_{bulk} für das Massivmaterial und einem zweiten Term $\propto 1/R$, der die zusätzlichen Dämpfungseffekte beinhaltet [2, 33]:

$$\gamma(R) = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{1}{\tau(R)} = \gamma_{bulk} + A\frac{v_F}{R} \tag{4.35}$$

v_F ist die Fermi-Geschwindigkeit. Der Parameter A ist dimensionslos. Er besteht aus einem größen- und einem grenzflächenabhängigen Term

$$A = A_{size} + A_{interface}$$

und kann im Rahmen semi-klassischer Betrachtungen berechnet werden [33, 34]. In der Praxis dient er als Fit-Parameter bei der Anpassung der theoretischen Spektren an das Experiment.

Die zusätzlich Dämpfung der Elektronen macht sich im Spektrum von Mie-Plasmonen auf zwei verschiedene Arten bemerkbar:

1. Die zusätzliche Dämpfung wirkt sich sowohl auf den Realteil

   $$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2(R)} + \mathrm{Re}\{\chi_{ib}(\omega)\}$$

   als auch auf den Imaginärteil

   $$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2\gamma(R)}{\omega\left(\omega^2 + \gamma^2(R)\right)} + \mathrm{Im}\{\chi_{ib}(\omega)\}$$

   der dielektrischen Funktion aus, die beide in C_{ext} eingehen und damit über die Resonanzbedingung

   $$\frac{dC_{ext}}{d\omega} \stackrel{!}{=} 0 \tag{4.36}$$

   die Lage der Mie-Resonanz(en) bestimmen. Im Allgemeinen ist eine Verschiebung von $\hbar\omega_{max}$ zu niedrigeren Energien zu erwarten. Die Details hängen aber stark von der Gestalt von $\varepsilon_{1/2}(\omega)$ und $\varepsilon_m(\omega)$ ab.

2. Die Breite der Mie-Resonanz [2] in quasistatischer Näherung

   $$\Gamma \approx \frac{2\varepsilon_2(\omega)}{\sqrt{\left(\frac{d\varepsilon_1(\omega)}{d\omega}\right)^2 + \left(\frac{d\varepsilon_2(\omega)}{d\omega}\right)^2}}, \quad \omega \approx \omega_{max}, \tag{4.37}$$

wird vollständig bestimmt durch den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion $\varepsilon_1(\omega)$ und $\varepsilon_2(\omega)$ und damit maßgeblich durch $\gamma(R)$. Wird der A-Parameter groß, verkleinert sich der Nenner und der Zähler wächst. Es gilt dann

$$\Gamma(\gamma(R) \approx \gamma_{bulk}) \quad < \quad \Gamma(\gamma(R) > \gamma_{bulk}).$$

Die Breite nimmt also bei zunehmender Dämpfung zu, wie man es von einer Resonanz erwartet.

Kapitel 5

Theorie der Farbmetrik

Die Farbmetrik befasst sich mit der Messung von Farbeindrücken und gehört damit zum Gebiet der sogenannten „Physiologischen Optik“, welche ein Randgebiet der Physik darstellt. Im Gegensatz zu fast allen anderen Gebieten der Physik, aber ähnlich der Akustik, ist ihr Gegenstand eine Sinneswahrnehmung. Damit basiert sie nicht allein auf objektiven physikalischen Größen und Gesetzen, sondern ist stark vom subjektiven Empfinden des Menschen abhängig.

Dies wirft Probleme für die Reproduzierbarkeit von Experimenten ebenso wie für die industrielle Produktion von Farben auf. Eine Lösung ist die Entwicklung von Standards, die unabhängig vom individuellen Betrachter sind und sich auf einen fiktiven „Normalbeobachter“ beziehen. Hierum kümmert sich die Internationale Beleuchtungskommission (*Commission Internationale de l’Éclairage*, CIE) seit ihrer 6. Sitzung im Jahr 1924. Die ersten Empfehlungen für die Messung von Farben wurden von ihr 1931 veröffentlicht und seither durch weitere Publikationen ergänzt. Den letzten Stand stellt die CIE Publikation 15.2 aus dem Jahr 1986 dar [36]. Die Empfehlungen der CIE dienen als Grundlage jeder modernen Farbbestimmung und wurden in Deutschland als DIN-Normen verbindlich eingeführt.

Die Farbmetrik ist ein wesentlicher Baustein der vorliegenden Arbeit. Sie ist – wohl auch wegen ihrer komplizierten formalen Struktur – relativ unbekannt und wird in gängigen Physik-Lehrbüchern nicht oder nur in Kurzfassung behandelt. Daher soll sie im Folgenden in einer eigenen umfassenden Darstellung präsentiert werden. Dabei werden neben ihren Grundlagen auch einige der Empfehlungen der CIE dargestellt.

Nanopartikel eignen sich gut als Farbpigmente. Aufgrund ihrer geringen Größe liefert ihre Einbettung in flüssige Bindemittel streichfähige Farben oder Lacke mit – für das Auge – homogener, einheitlicher Farbqualität. Ihr besonderer Vorteil ist, dass die oftmals in den Spektren auftretenden Mie-Resonanzen zumeist zu brillianten Farben führen und sich außerdem durch eine Vielfalt von Manipulationen gezielt und systematisch im Experiment verändern lassen. Auch von der theoretischen Seite der Farbmetrik aus gesehen sind sie von Interesse. Die physikalischen Ursachen ihrer Farben sind mittels der Mie-Theorie und ihren Erweiterungen quantitativ simulierbar, so dass nicht nur im Experiment, sondern auch durch Rechnung nach optimalen Farben gesucht werden kann.

5.1 Grundlagen der Farbmetrik

5.1.1 Farbmischung, Farbwerte und Farbvalenz

Unter Farbmischung versteht man die Erzeugung vieler Mischfarben aus sehr wenigen Grundfarben. Dabei unterscheidet man im Wesentlichen zwei verschiedene Arten: die subtraktive bzw. multiplikative Farbmischung, die bei Farbstoffen oder bei Farbpigmenten auftritt, und die additive Farbmischung, die für farbige Lichter gilt. Die letztere soll für die folgenden theoretischen Überlegungen als Grundlage

dienen, da sie einfacher zu handhaben ist. Die Ergebnisse sind später aber sowohl auf die subtraktive als auch die additive Farbmischung anwendbar.

Die Farbempfindung wird durch elektromagnetische Strahlung aus dem sichtbaren Spektralbereich hervorgerufen (Wellenlängenintervall von $380\,\text{nm}$ bis $780\,\text{nm}$), die von einem betrachteten Objekt aus in das Auge fällt und dort bei den Sinneszellen des Auges eine neuronale Erregung auslöst. Sie wird deshalb auch als Farbreiz bezeichnet. Ihr spektraler Verlauf wird durch die Farbreizfunktion

$$\phi(\lambda) = S(\lambda) \cdot \beta(\lambda). \tag{5.1}$$

beschrieben. Sie setzt sich zusammen aus dem physikalischen Spektrum der Lichtquelle $S(\lambda)$ und dem Remissionsgrad $\beta(\lambda)$ des Objekts. Für Körper, die über das gesamte sichtbare Spektrum die Strahlung vollständig reflektieren oder diffus streuen, oder für Lichtquellen selbst, ist $\beta(\lambda) \equiv 1$, ansonsten gilt $\beta(\lambda) \leq 1$.

Im Allgemeinen setzt sich der vom Auge empfangene Farbreiz additiv aus mehreren Einzelreizen $\phi_i(\lambda)$ zusammen, die z. B. von den verschiedenen Phosphoren eines Fernsehbildschirms ausgehen oder von verschiedenen Lichtquellen herrühren, die das Objekt beleuchten. Es gilt dann

$$\phi(\lambda) = \sum_{i=1}^{N} c_i \, \phi_i(\lambda). \tag{5.2}$$

Die c_i bestimmen dabei die Anteile zum effektiven Farbreiz. Mit jedem $\phi(\lambda)$ ist eine bestimmte einheitliche Farbe verknüpft. Diese Zuordnung ist allerdings nicht eineindeutig, da verschiedene Farbreize durchaus die gleiche Farbempfindung hervorrufen können (Metamerie, Kap. 5.1.2) oder derselbe Farbreiz unter verschiedenen Bedingungen zu unterschiedlichen Wahrnehmungen führen kann (Kap. 5.1.4).

Sollen Farben durch additive Mischung erzeugt werden, reichen drei voneinander unabhängige Grundfarben aus, um alle Farben des Farbdreiecks ermischen zu können [37]. Ihre relativen Leuchtdichten seien mit R, G und B bezeichnet. Man nennt sie auch die Farbwerte einer Mischfarbe. Sie sind so normiert, dass für die Farbe Weiß

$$R = G = B = 1 \tag{5.3}$$

gilt. Fasst man die Farbwerte als Koordinaten eines Vektors auf, dann bilden die Grundfarben die Einheitsvektoren in einem dreidimensionalen Farbraum und werden Primärvalenzen genannt:

$$\boldsymbol{\mathcal{R}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\mathcal{G}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\mathcal{B}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{5.4}$$

Die Farbvalenz, also die Gesamtheit der eine spezielle Farbe beschreibenden Farbwerte, wird durch eine einfache Vektoraddition

$$\boldsymbol{\mathcal{F}} = R\boldsymbol{\mathcal{R}} + G\boldsymbol{\mathcal{G}} + B\boldsymbol{\mathcal{B}}, \tag{5.5}$$

dargestellt [37], wobei R, G und B die Beiträge der Farbvalenzkomponenten, d. h. die Farbwerte, sind. Die Primärvalenzvektoren stehen hier formal für die Farben Rot, Grün und Blau (siehe Kap. 5.1.3). Ihre Wahl ist aber im Prinzip frei.

5.1.2 Die Graßmannschen Gesetze

Die Graßmannschen Gesetze fassen drei Gesetzmäßigkeiten zusammen, die bei der additiven Mischung von Farben zu beobachten sind. Sie bilden die Grundlage der Farbmetrik, die im Wesentlichen aus den Regeln der Farbmischung Systeme entwickelt, um Farben zu quantifizieren und damit numerisch vergleichbar zu machen.

- Wie in Kap. 5.1.1 erläutert wurde, reichen drei nicht auseinander ermischbare Grundfarben aus, um alle Farben des Farbkreises zu erzeugen. Das hat zur Folge, dass bei vier gegebenen Farben die vierte immer durch geeignete Wahl der Intensitäten bzw. Farbanteile (Farbwerte) der ersten drei ermischt werden kann. Sie steht also in „additiver Mischbeziehung“ zu den drei anderen. Diese Tatsache drückt das 1. Graßmannsche Gesetz aus [37]:

  Zwischen vier beliebig gegebenen Farben lässt sich durch Variation der Intensitäten (Anteile) von maximal drei Farben immer eine additive Mischungsbeziehung finden.

- Der aus der additiven Mischung einer Farbvalenz (siehe Gl. 5.5) resultierende Farbreiz muss in seinen spektralen Eigenschaften nicht mit denen des Farbreizes der Vergleichsprobe übereinstimmen. Es reicht vollkommen aus, dass die beiden Farben für das Auge identisch aussehen. Solche Farben, die die gleiche Farbvalenz besitzen, obwohl die Farbreize verschieden sind, nennt man bedingt gleich oder metamer [37]. Für sie gilt das 2. Graßmannsche Gesetz:

  In einer additiven Mischung kann man eine Mischungskomponente ersetzen durch einen gleich aussehenden, aber spektral verschiedenen Farbreiz, ohne das Mischergebnis zu verändern.

- Das 3. Graßmannsche Gesetz schließlich stellt eine allgemeingültige Aussage über Mischungsversuche dar [37]:

  Ändert sich eine Komponente in einer Mischung stetig, so ändert sich auch die Mischfarbe stetig.

  Diese Aussage lässt sich bei allen Versuchen mit additiven Mischungen nachvollziehen.

5.1.3 Der Farbraum und die Farbtafel

Der Farbraum

Aufgrund der Vektorschreibweise ist eine Darstellung von Farbvalenzen in einem dreidimensionalen Farbraum möglich. Er wird durch die Vektoren der Primärvalenzen aufgespannt, die im Prinzip eine beliebige Orientierung und Länge besitzen können, solange sie nicht voneinander linear abhängig sind. Der Einfachheit halber seien sie hier orthonormal zueinander definiert und formal mit „Rot“ ($\mathcal{R}$), „Grün“ ($\mathcal{G}$) und „Blau“ ($\mathcal{B}$) bezeichnet. Der dadurch entstehende rechtwinklige Farbraum ist in Abb. 5.1 dargestellt. Wie erwähnt ist aber auch die Wahl anderer Primärvalenzen möglich, wie z. B. Cyan, Margenta und Gelb.

Mit Hilfe der drei Basisvektoren lässt sich ein Würfel im Farbraum konstruieren. Seine Ecken stellen die in Tab. 5.1 aufgelisteten Farbvalenzen dar. Der Ursprung des Koordinatensystems bedeutet Schwarz. An den Endpunkten auf den Achsen befinden sich Rot, Grün und Blau. Die durch die Addition zweier Primärvalenzen erreichbaren Ecken bilden Gelb ($\mathcal{R}+\mathcal{G}$), Cyan ($\mathcal{G}+\mathcal{B}$) und Purpur ($\mathcal{R}+\mathcal{B}$). Dem Nullpunkt gegenüber liegt die weiße Farbvalenz ($\mathcal{R}+\mathcal{G}+\mathcal{B}$) und auf der Verbindungslinie dieser beiden Punkte reihen sich alle *unbunten* Farben auf. Das Innere des Würfels enthält alle Farbvalenzen, die durch positive Farbwerte R, G, B mit $0 \leq R, G, B \leq 1$ ermischt werden können.

Vom mathematischen Standpunkt aus gesehen, darf eine beliebige Farbvalenz $\mathcal{F}$ im Farbraum auch negative Komponenten besitzen. Das Konzept der additiven Farbmischung nach Gl. 5.5 kann dann aber nicht mehr angewandt werden, denn die Subtraktion von Farbreizen ist physikalisch nicht möglich. Das

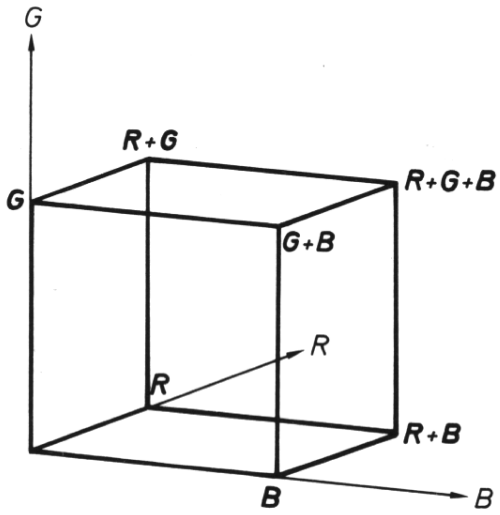


Abbildung 5.1: *Dreidimensionaler, rechtwinkliger Farbraum mit den drei Primärvalenzen $\mathcal{R}$, $\mathcal{G}$ und $\mathcal{B}$ als Basisvektoren (aus [37])*

	R	G	B
weiß	1	1	1
gelb	1	1	0
cyan	0	1	1
grün	0	1	0
purpur	1	0	1
rot	1	0	0
blau	0	0	1
schwarz	0	0	0

Tabelle 5.1: *Tabelle der aus den Grundfarben Rot, Grün und Blau erzeugbaren Mischungen*

negative Vorzeichen lässt sich beseitigen, wenn die betroffene Primärvalenz in der Gleichung auf die andere Seite des Gleichheitszeichens gebracht wird:

$$\begin{aligned} \mathcal{F} &= R\mathcal{R} - G\mathcal{G} + B\mathcal{B} \\ G\mathcal{G} + \mathcal{F} &= R\mathcal{R} + B\mathcal{B} \end{aligned} \tag{5.6}$$

So liegt wieder eine additive Mischung vor. Jedoch werden in diesem Fall nicht mehr die drei Primärvalenzen anteilig miteinander addiert und mit der Farbvalenz $\mathcal{F}$ verglichen, sondern es findet sowohl links als auch rechts des Gleichheitszeichens eine Mischung statt. Man nennt ein solches Vorgehen *äußere Mischung* im Gegensatz zur *inneren Mischung* mit positiven Farbwerten. Die Farbvektoren die so entstehen, liegen alle außerhalb des Würfels aus Abb. 5.1 und nicht alle gehören zu realen Farben.

Die Farbtafel

In der Praxis ist die dreidimensionale Darstellung der Farbvalenzen eher unhandlich. Es hat sich daher eingebürgert, Farben als Punkte auf einer Ebene darzustellen, die durch die Primärvalenzen aufgespannt wird. Diese Ebene wird Farbtafel genannt.

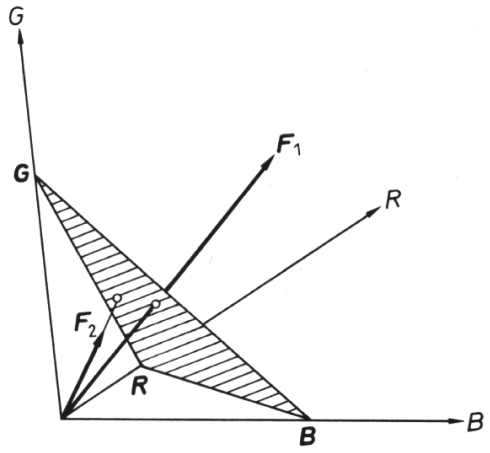


Abbildung 5.2: *Die Lage der Farbtafel im dreidimensionalen Farbraum. Die Spitzen der Vektoren der Grundfarben spannen die dreieckige Ebene auf. (aus [37])*

Durch die Einschränkung der Dimensionen fällt eine Kenngröße für die Beschreibung der Farbe weg, und zwar die Leuchtdichte. Sie bestimmt im Farbraum nur die Länge eines Farbvalenzvektors (siehe Kap. 5.1.1) und nicht dessen Richtung bzw. Farbart[1].

Abb. 5.2 zeigt die Farbtafel. Auf ihr entspricht jeder Farbart ein bestimmter Farbort, der durch die speziell normierten Farbwertanteile r, g und b beschrieben wird. Sie entsprechen den Farbwerten R_F, G_F, B_F des Vektors gleicher Farbart, der auf der Farbtafel endet. Ihre Normierung lautet

$$r + g + b = 1 \tag{5.7}$$

und sie errechnen sich aus beliebigen Farbvalenzen mit den Farbwerten R, G und B wie folgt:

$$r = \frac{R}{R+G+B}, \quad g = \frac{G}{R+G+B}, \quad b = \frac{B}{R+G+B} \tag{5.8}$$

Der Schwerpunktsatz

Auf der Verbindungsgeraden zwischen zwei Farborten auf der Farbtafel befinden sich alle Mischfarben, die durch Mischung aller möglichen Farbvalenzen $\boldsymbol{\mathcal{F}}_1$ und $\boldsymbol{\mathcal{F}}_2$ der beiden Farbarten erzeugt werden können [37]. Formal erhält man einen Farbort auf dieser Verbindungsgeraden, indem man zunächst die beiden Farbvalenzvektoren addiert:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mathcal{F}} &= \boldsymbol{\mathcal{F}}_1 + \boldsymbol{\mathcal{F}}_2 \\ &= (R_1\boldsymbol{\mathcal{R}}_1 + G_1\boldsymbol{\mathcal{G}}_1 + B_1\boldsymbol{\mathcal{B}}_1) + (R_2\boldsymbol{\mathcal{R}}_2 + G_2\boldsymbol{\mathcal{G}}_2 + B_2\boldsymbol{\mathcal{B}}_2) \end{aligned}$$

Beide haben im Allgemeinen verschiedene Basen und Farbwerte. Führt man nun zwei neue Vektoren

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mathcal{E}}_1 &= r_1\boldsymbol{\mathcal{R}}_1 + g_1\boldsymbol{\mathcal{G}}_1 + b_1\boldsymbol{\mathcal{B}}_1 = E_1\hat{\boldsymbol{e}}_1 \\ \boldsymbol{\mathcal{E}}_2 &= r_2\boldsymbol{\mathcal{R}}_2 + g_2\boldsymbol{\mathcal{G}}_2 + b_2\boldsymbol{\mathcal{B}}_2 = E_2\hat{\boldsymbol{e}}_2 \end{aligned}$$

[1] Alle Farbvalenzen, die sich nur durch die Leuchtdichte (oder den Hellbezugswert) voneinander unterscheiden, besitzen die gleiche Farbart. [38]

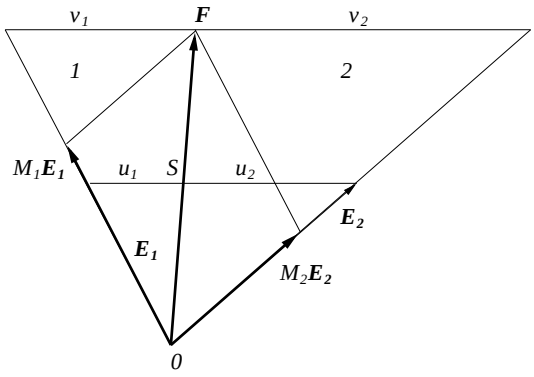


Abbildung 5.3: *Ableitung der Schwerpunktsregel für die Farbtafel. Erklärungen siehe Text.*

ein, die zwar die gleiche Richtung wie die Ausgangsvalenzen haben, aber so normiert sind, dass sie auf der Farbtafel enden, dann kann man obige Gleichung umschreiben und man erhält:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mathcal{F}} &= (R_1 + G_1 + B_1)\,\boldsymbol{\mathcal{E}}_1 + (R_2 + G_2 + B_2)\,\boldsymbol{\mathcal{E}}_2 \\ &= M_1\boldsymbol{\mathcal{E}}_1 + M_2\boldsymbol{\mathcal{E}}_2 \end{aligned}$$

Abb. 5.3 zeigt einen Schnitt durch die Ebene, die von $\boldsymbol{\mathcal{E}}_1$ und $\boldsymbol{\mathcal{E}}_2$ gebildet wird. Die Gerade $S = u_1 + u_2$ ist die Verbindungsgerade zwischen den beiden Farborten der Ausgangsvalenzen. Aufgrund des Strahlensatzes gilt für sie und die dazu parallele Gerade $v_1 + v_2$, dass

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{v_1}{v_2}.$$

Außerdem sind die Dreiecke 1 und 2 zueinander ähnlich und es ist

$$\frac{v_2}{M_1E_1} = \frac{u_1 + u_2}{E_1}$$

sowie

$$\frac{v_1}{M_2E_2} = \frac{u_1 + u_2}{E_2}.$$

Durch Einsetzen erhält man

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{R_2 + G_2 + B_2}{R_1 + G_1 + B_1}. \tag{5.9}$$

Dies ist die mathematische Formulierung des Schwerpunktsatzes für die Farbtafel, der die Berechnung des Farbortes einer Mischfarbe bestimmt. Er kann wie folgt formuliert werden [37]:

> *Man findet den Farbort einer additiven Mischung in der Farbtafel, indem man sich in den Farbörtern der Mischungskomponenten die Farbwerte als Gewichte vorstellt und den gemeinsamen Schwerpunkt bestimmt.*

Im Falle der Mischung aus zwei Komponenten bilden also die Strecken u_1 und u_2 die „Hebelarme“, bei denen die „Gewichte“ $(R_1+G_1+B_1)$ und $(R_2+G_2+B_2)$ im Gleichgewicht stehen. Die Berechnung des Farbortes einer Farbvalenz, die aus mehr als zwei Ausgangsvalenzen ermischt wird, erfolgt analog.

5.1.4 Farbvergleich

Eine grundlegende Aufgabe der Farbmetrik ist die Entscheidung, ob zwei Farbvalenzen gleich oder unterschiedlich sind. Das entscheidende Kriterium hierfür ist die Ununterscheidbarkeit für das Auge. Da allerdings das Farbsehen von vielerlei Faktoren beeinflusst wird, muss ein Beobachtungsstandard definiert werden, um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten [37]. Die Beobachtung der zu vergleichenden Farben erfolgt demnach

- **gleichzeitig** – Der Mensch ist im Allgemeinen nicht in der Lage über eine gewisse Zeitspanne die exakte Farbe eines Gegenstands oder eines Lichtes im Kopf zu behalten. Daher ist es so gut wie unmöglich zu verschiedenen Zeiten darüber zu urteilen, ob zwei Farben unterschiedlich sind.

- **aneinander angrenzend** – Die Farbwahrnehmung hängt von der Umgebung ab, in der die Farben betrachtet werden. Lässt man die beiden zu untersuchenden Proben aneinander angrenzen, so sind die Einflüsse auf beide gleich und mitteln sich daher heraus.

- **strukturlos** – Strukturen auf den zu betrachtenden Proben stören den Vergleich, da der Beobachter die Oberflächen nicht als einfarbig wahrnimmt. Aus diesem Grund sollen strukturierte Proben durch Optiken betrachtet werden, mit deren Hilfe ihre Ansicht vereinheitlicht wird (z.B. durch Defokussierung).

- **mit einer Winkelgröße von 2°** – Der Grund für diese Winkelfestlegung ist die Gelbfärbung des zentralen Bereichs der Netzhaut (gelber Fleck). Sie bewirkt, dass Farben etwas anders wahrgenommen werden, wenn man sie mit einer kleinen anstatt einer großen Winkelöffnung betrachtet. Dieser Effekt ist im Alltag nicht zu bemerken, wirkt sich aber bei präziesen Farbvergleichen merklich aus.

  Farbvergleiche können natürlich auch mit einem größeren Öffnungswinkel durchgeführt werden. Man erhält allerdings abweichende Ergebnisse und der entsprechende Öffnungswinkel muss deswegen angegeben werden.

- **mit helladaptiertem Auge** – Die Wahrnehmung von Farben hängt stark von der Leuchtdichte der emittierten Strahlung ab. Bei einem Wert von $30\,\mathrm{cd/cm^2}$ befindet sich das Auge in der vollkommenen Helladaption und der Farbsinn ist vollständig ausgeprägt. Dieser Wert sollte ungefähr eingehalten werden. Denn wird er stark überschritten, wird das Auge geblendet. Und wesentlich unterhalb dieses Wertes befindet sich das Auge im Zustand des Dämmerungs- bzw. Nachtsehens und Farben können kaum oder gar nicht wahrgenommen werden.

- **einäugig mit ruhendem Auge** – Der einäugige Farbvergleich wird gefordert, da die beiden Augen des Betrachters durchaus Farben unterschiedlich wahrnehmen können. Außerdem werden die Proben von beiden Augen unter verschiedenen Winkeln gesehen, was sich ebenfalls auf die Farbwahrnehmung auswirkt (siehe oben).

- **durch einen normalsichtigen Beobachter** – Bei farbfehlsichtigen Personen weicht der Farbsinn so stark von dem der Normalsichtigen ab, dass sie für eine Beurteilung über die Gleichheit einer Farbe nicht herangezogen werden können.

In diesem Standard sind jedoch nicht alle Einflussfaktoren berücksichtigt. Vernachlässigt wurde die Farbstimmung. Bei ihr wird durch längeres Betrachten einfarbiger Flächen das Auge chromatisch adaptiert. Farbreize werden dadurch anders wahrgenommen als im ungestimmten Zustand. Allerdings spielt die Farbstimmung bei einem Farbvergleich keine Rolle, da die Farbreize beider Proben gleichermaßen beeinflusst werden. Diese Tatsache hat der Psychologe J. von Kries als Persistenzsatz formuliert [37]:

Verschieden zusammengesetzte Farbreize, die dem neutral gestimmten Auge gleich erscheinen (metamer sind), erscheinen auch dem irgendwie umgestimmten Auge gleich.

Dieser Satz gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, dass die Beleuchtung nicht gewechselt wird. Denn sonst bricht die Metamerie im Allgemeinen zusammen.

Werden die genannten Regeln für die Durchführung des Farbvergleiches eingehalten, dann ist gewährleistet, dass das Urteil reproduzierbar, unabhängig vom Beobachter und von der Farbstimmung des Auges ist.

5.2 Spektralwertkurven

Im Prinzip sind als Primärvalenzen $\boldsymbol{\mathcal{R}}$, $\boldsymbol{\mathcal{G}}$ und $\boldsymbol{\mathcal{B}}$ des Farbraums drei beliebige Lichter erlaubt, die sich nicht auseinander ermischen lassen. Die Internationale Beleuchtungskommission hat jedoch 1931 die folgenden spektral monochromatischen als Standard festgelegt („Spektralfarben“) [36]:

- für die rote Primärvalenz $\boldsymbol{\mathcal{R}}$: $\lambda_R = 700.0\,\mathrm{nm}$
- für die grüne Primärvalenz $\boldsymbol{\mathcal{G}}$: $\lambda_G = 546.1\,\mathrm{nm}$
- für die blaue Primärvalenz $\boldsymbol{\mathcal{B}}$: $\lambda_B = 435.8\,\mathrm{nm}$

Sie sind so auf das energiegleiche Spektrum [36, 37] normiert, dass ihre Summe die Farbart Unbunt ergibt:

$$\boldsymbol{\mathcal{R}} + \boldsymbol{\mathcal{G}} + \boldsymbol{\mathcal{B}} = \boldsymbol{\mathcal{U}}$$

Mischt man auf ihrer Basis sämtliche Spektralfarben nach, so erhält man die sogenannten Spektralwertkurven $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ und $\bar{b}(\lambda)$ (Abb. 5.4), die über das gesamte sichtbare Spektrum die Farbwerte der Spektralfarben beschreiben. Diese Funktionen sind von grundlegender Bedeutung für die Farbmetrik, da sie es ermöglichen, aus beliebigen Farbreizfunktionen die entsprechenden Farbwerte zu berechnen. Sie definieren deshalb den $2\,^\circ$-Normalbeobachter [36] (siehe auch Kap. 5.3).

Eine beliebige Farbe lässt sich im Prinzip in der Form

$$\boldsymbol{\mathcal{F}}(\lambda) = \bar{r}(\lambda)\boldsymbol{\mathcal{R}} + \bar{g}(\lambda)\boldsymbol{\mathcal{G}} + \bar{b}(\lambda)\boldsymbol{\mathcal{B}} \tag{5.10}$$

darstellen. Allerdings ist so bei vielen Wellenlängen nur der Buntton, aber nicht die Sättigung[2], von $\boldsymbol{\mathcal{F}}$ erzeugbar. In diesen Fällen muss man zur Methode der äußeren additiven Farbmischung greifen. Bei ihr wird der Ausgangsvalenz ein bestimmter Anteil einer Primärvalenz beigemischt, um eine vollständige Übereinstimmung mit der Mischung aus den restlichen beiden zu erzielen. Es gilt dann zum Beispiel (siehe auch Kap. 5.1)

$$\boldsymbol{\mathcal{F}}(\lambda) + \bar{r}_n(\lambda)\boldsymbol{\mathcal{R}} = \bar{g}(\lambda)\boldsymbol{\mathcal{G}} + \bar{b}(\lambda)\boldsymbol{\mathcal{B}}, \tag{5.11}$$

wobei hier $\bar{r}(\lambda) = -\bar{r}_n(\lambda)$ negativ ist. Gleiches gilt für $\bar{g}(\lambda)$ und $\bar{b}(\lambda)$, je nachdem wie die äußere Mischung angelegt sein muss.

Die Darstellung der Spektralwerte in der Farbtafel erhält man durch die Verwendung des Schwerpunktsatzes (Gl. 5.9). Da über weite Bereiche des sichtbaren Spektralbereichs jeweils ein Spektralwert negativ ist, befinden sich viele Farborte außerhalb des durch die Primärvalenzen aufgespannten Dreiecks (Kap. 5.1).

Die Farborte der Spektralfarben werden durch den Spektralfarbenzug (Abb. 5.5) verbunden. Er ist nicht geschlossen und beginnt bei dem Farbort der blauen und endet bei dem der roten Primärvalenz. Die

[2] Die Sättigung gibt das Verhältnis der Buntheit einer Farbe zu ihrer Helligkeit wieder, wobei die Buntheit so definiert ist, dass sie die Verschiedenheit einer Farbe vom gleichhellen Unbunt beschreibt (siehe auch Kap. 5.4).

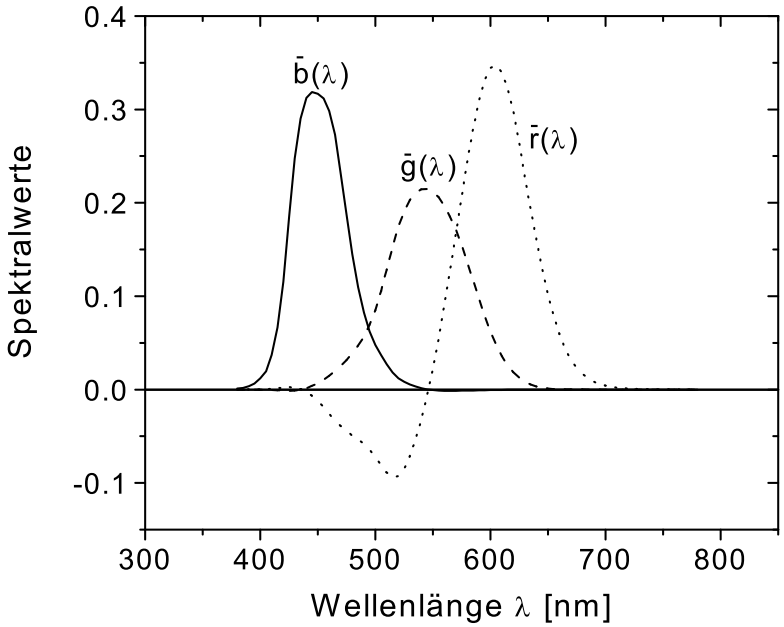


Abbildung 5.4: *Spektralwertkurven zu den Primärvalenzen $\boldsymbol{\mathcal{R}}$, $\boldsymbol{\mathcal{G}}$ und $\boldsymbol{\mathcal{B}}$ [36]. Man erkennt Nulldurchgänge bei den Wellenlängen der Primärvalenzen $\lambda_R = 700.0\,nm$, $\lambda_G = 546.1\,nm$ und $\lambda_B = 435.8\,nm$ von jeweils zwei der drei Kurven. Die negativen Werte von $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ und $\bar{b}(\lambda)$ kommen durch äußere additive Mischungen zustande.*

Gerade, die man zwischen diesen beiden Endpunkten ziehen kann, wird die Purpurgerade genannt. Auf ihr liegen alle aus $\boldsymbol{\mathcal{B}}$ und $\boldsymbol{\mathcal{R}}$ ermischbaren Purpurtöne, die allerdings keinen Spektralfarben entsprechen. Das Gebiet innerhalb der beiden Kurven enthält alle physikalisch möglichen Farborte [37]. Besonders ausgezeichnet ist der Ort der unbunten Farbe E („Weißpunkt“).

Die Farbwerte R, G, B einer beliebigen Farbvalenz werden mit Hilfe der Spektralwerte wie folgt berechnet: Der zugrundeliegende Farbreiz $\phi(\lambda)$ lässt sich in monochromatische Bestandteile $\phi(\lambda_i)$ mit einer gewissen Bandbreite $\Delta\lambda$ zerlegen:

$$\phi(\lambda) = \sum_i \phi(\lambda_i)\Delta\lambda$$

Deshalb gilt für die Farbvalenz, dass sie ebenfalls als Summe

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\mathcal{F}} &= \sum_i \Delta\boldsymbol{\mathcal{F}}_i \\ &= \left(\sum_i \Delta R_i\right)\boldsymbol{\mathcal{R}} + \left(\sum_i \Delta G_i\right)\boldsymbol{\mathcal{G}} + \left(\sum_i \Delta B_i\right)\boldsymbol{\mathcal{B}}\end{aligned}$$

mit

$$\Delta\boldsymbol{\mathcal{F}}_i = \Delta R_i\boldsymbol{\mathcal{R}} + \Delta G_i\boldsymbol{\mathcal{G}} + \Delta B_i\boldsymbol{\mathcal{B}}$$

geschrieben werden darf. Die Farbwerte der $\Delta\boldsymbol{\mathcal{F}}_i$ sind durch die Spektralwerte $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$, $\bar{b}(\lambda)$ gegeben, die mit dem monochromatischen Anteil der Farbreizfunktion bei der entsprechenden Wellenlänge

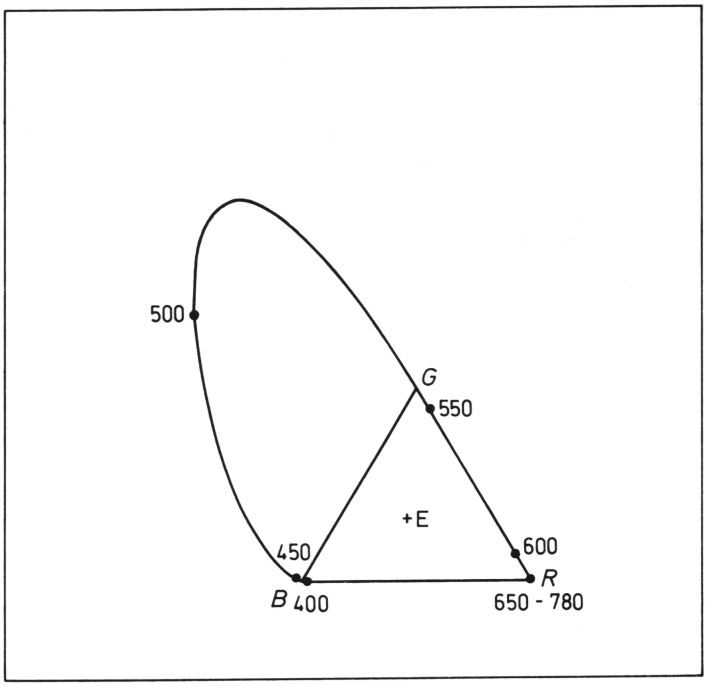


Abbildung 5.5: *Der Spektralfarbenzug in der Farbtafel (aus [37])*

gewichtet werden:

$$\begin{aligned} \Delta R_i &= \phi(\lambda_i)\bar{r}(\lambda_i)\Delta\lambda \\ \Delta G_i &= \phi(\lambda_i)\bar{g}(\lambda_i)\Delta\lambda \\ \Delta B_i &= \phi(\lambda_i)\bar{b}(\lambda_i)\Delta\lambda \end{aligned}$$

Durch Einsetzen erhält man die Farbwerte der Farbvalenz $\boldsymbol{\mathcal{F}}$:

$$\begin{aligned} R &= \sum_i \Delta R_i = \sum_i \phi(\lambda_i)\bar{r}(\lambda_i)\Delta\lambda \\ G &= \sum_i \Delta G_i = \sum_i \phi(\lambda_i)\bar{g}(\lambda_i)\Delta\lambda \\ B &= \sum_i \Delta B_i = \sum_i \phi(\lambda_i)\bar{b}(\lambda_i)\Delta\lambda \end{aligned}$$

Die Summen können als quasi-kontinuierlich aufgefasst werden, da die Summation im Prinzip mit infinitesimal kleinen Schritten ausgeführt werden kann. Die Gleichungen können deshalb mit Integralen dargestellt werden und man erhält die gebräuchlichen Ausdrücke

$$R = \int_0^\infty \phi(\lambda)\bar{r}(\lambda)d\lambda \tag{5.12}$$

$$G = \int_0^\infty \phi(\lambda)\bar{g}(\lambda)d\lambda \tag{5.13}$$

$$B = \int_0^\infty \phi(\lambda)\bar{b}(\lambda)d\lambda \tag{5.14}$$

Wie schon zuvor beschrieben, ist man bei der Darstellung einer Farbvalenz nicht an die Primärvalenzen $\boldsymbol{\mathcal{R}}$, $\boldsymbol{\mathcal{G}}$ und $\boldsymbol{\mathcal{B}}$ gebunden. Findet man drei andere Basisvektoren $\boldsymbol{\mathcal{X}}$, $\boldsymbol{\mathcal{Y}}$ und $\boldsymbol{\mathcal{Z}}$, die nicht linear abhängig sind, dann gilt

$$\boldsymbol{\mathcal{F}} = R\boldsymbol{\mathcal{R}} + G\boldsymbol{\mathcal{G}} + B\boldsymbol{\mathcal{B}} = X\boldsymbol{\mathcal{X}} + Y\boldsymbol{\mathcal{Y}} + Z\boldsymbol{\mathcal{Z}}. \tag{5.15}$$

Die alten Primärvalenzen $\boldsymbol{\mathcal{R}}$, $\boldsymbol{\mathcal{G}}$, $\boldsymbol{\mathcal{B}}$ lassen sich dann in der Basis der neuen $\boldsymbol{\mathcal{X}}$, $\boldsymbol{\mathcal{Y}}$, $\boldsymbol{\mathcal{Z}}$ ausdrücken

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{\mathcal{R}} &= X_R\boldsymbol{\mathcal{X}} + Y_R\boldsymbol{\mathcal{Y}} + Z_R\boldsymbol{\mathcal{Z}} \\
\boldsymbol{\mathcal{G}} &= X_G\boldsymbol{\mathcal{X}} + Y_G\boldsymbol{\mathcal{Y}} + Z_G\boldsymbol{\mathcal{Z}} \\
\boldsymbol{\mathcal{B}} &= X_B\boldsymbol{\mathcal{X}} + Y_B\boldsymbol{\mathcal{Y}} + Z_B\boldsymbol{\mathcal{Z}},
\end{aligned}$$

und durch Einsetzen in Gl. 5.15 erhält man den transformierten Ausdruck für die Farbvalenz:

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{\mathcal{F}} &= (RX_R + GX_G + BX_B)\,\boldsymbol{\mathcal{X}} \\
&\quad + (RY_R + GY_G + BY_B)\,\boldsymbol{\mathcal{Y}} \\
&\quad + (RZ_R + GZ_G + BZ_B)\,\boldsymbol{\mathcal{Z}}
\end{aligned} \tag{5.16}$$

Ein Koeffizientenvergleich ergibt die Transformationsvorschrift vom alten in das neue Primärvalenzsystem:

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X_R & X_G & X_B \\ Y_R & Y_G & Y_B \\ Z_R & Z_G & Z_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix} \tag{5.17}$$

Analoges gilt für die Gegenrichtung:

$$\begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_X & R_Y & R_Z \\ G_X & G_Y & G_Z \\ B_X & B_Y & B_Z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \tag{5.18}$$

Die Spektralwerte lassen sich mit diesen Vorschriften ebenfalls transformieren:

$$\begin{aligned}
\bar{x}(\lambda) &= X_R\bar{r}(\lambda) + X_G\bar{g}(\lambda) + X_B\bar{b}(\lambda) \\
\bar{y}(\lambda) &= Y_R\bar{r}(\lambda) + Y_G\bar{g}(\lambda) + Y_B\bar{b}(\lambda) \\
\bar{z}(\lambda) &= Z_R\bar{r}(\lambda) + Z_G\bar{g}(\lambda) + Z_B\bar{b}(\lambda)
\end{aligned}$$

5.3 Das 2°-Normvalenzsystem

Zwar können alle Farben im System der in Kap. 5.2 definierten Primärvalenzen beschrieben werden, aber die 1931 ausgesprochene Empfehlung der CIE sieht vor, dass ein zweites, äquivalentes System zu benutzen ist. Dieses sogenannte 2°-Normvalenzsystem ist mit dem ($\boldsymbol{\mathcal{R}}$, $\boldsymbol{\mathcal{G}}$, $\boldsymbol{\mathcal{B}}$)-Primärvalenzsystem über die Transformationsvorschriften (Gl. 5.17 und 5.18) [37]

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.490 & 0.310 & 0.200 \\ 0.177 & 0.812 & 0.011 \\ 0.000 & 0.010 & 0.990 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix} \tag{5.19}$$

und

$$\begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2.365 & -0.897 & -0.468 \\ -0.515 & 1.426 & 0.089 \\ 0.005 & -0.014 & 1.009 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \tag{5.20}$$

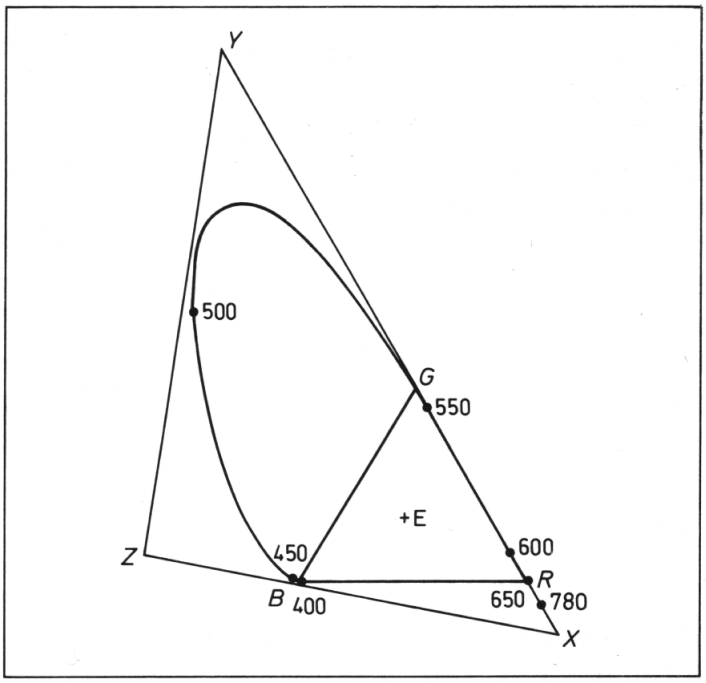


Abbildung 5.6: *Gezeigt sind der Spektralfarbenzug und die Farborte der Primärvalenzen $\mathcal{R}$, $\mathcal{G}$ und $\mathcal{B}$ sowie der Normvalenzen $\mathcal{X}$, $\mathcal{Y}$ und $\mathcal{Z}$. (aus [37])*

numerisch verbunden. Die Normvalenzen $\mathcal{X}$, $\mathcal{Y}$ und $\mathcal{Z}$ sind rein virtuell. Ihre Farborte liegen in der Farbtafel außerhalb des Gebiets der reellen Farben und das durch sie gebildete Dreieck umschließt den Spektralfarbenzug und die Purpurlinie vollständig (Abb. 5.6). Die Wahl dieser nicht-physikalischen Farbvalenzen als Basis hat den Vorteil, dass alle physikalisch möglichen Farben durch innere additive Farbmischung erzeugt werden können. Die Normspektralwerte $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$ (Abb. 5.7) sind aufgrund dessen überall positiv. Da sie aus den Spektralwerten $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ und $\bar{b}(\lambda)$ hervorgehen (Gl. 5.19, 5.20), beziehen auch sie sich auf das energiegleiche Spektrum und stellen eine äquivalente Definition des $2\,^\circ$-Normalbeobachters dar. Sie sind so normiert, dass die $\bar{y}(\lambda)$-Kurve mit dem spektralen Hellempfindlichkeitsgrad des helladaptierten Auges $V(\lambda)$ [36, 37] identisch ist und $\bar{y}(555\,\mathrm{nm}) = 1$ gilt.

Die Berechnung der Normfarbwerte X, Y und Z aus dem Farbreiz erfolgt entsprechend der Gl. 5.12-5.14 [37]:

$$X = k \int_0^\infty \phi(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda \tag{5.21}$$

$$Y = k \int_0^\infty \phi(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda \tag{5.22}$$

$$Z = k \int_0^\infty \phi(\lambda)\bar{z}(\lambda)d\lambda \tag{5.23}$$

Die Integration läuft hierbei über alle Wellenlängen. Aufgrund der Definition der Normspektalwerte sind aber die Werte nur im sichtbaren Spektralbereich zwischen $380\,\mathrm{nm}$ und $780\,\mathrm{nm}$ von Null verschieden.

k ist eine Normierungskonstante. Sie stellt sicher, dass bei dem vom Weißstandard[3] ausgehenden

[3] Als Weißstandard ist seit dem 1. Januar 1969 der ideal isotrope Diffusor mit einer Reflektivität von $R = 1$ definiert und löst damit den bis dahin verwendeten Weißstandard aus Magnesia (Magnesiumoxid-Pressling) ab. Außerdem kann als Standard Bariumsulfat verwendet werden, das allerdings auf den idealen Diffusor kalibriert werden muss. [36]

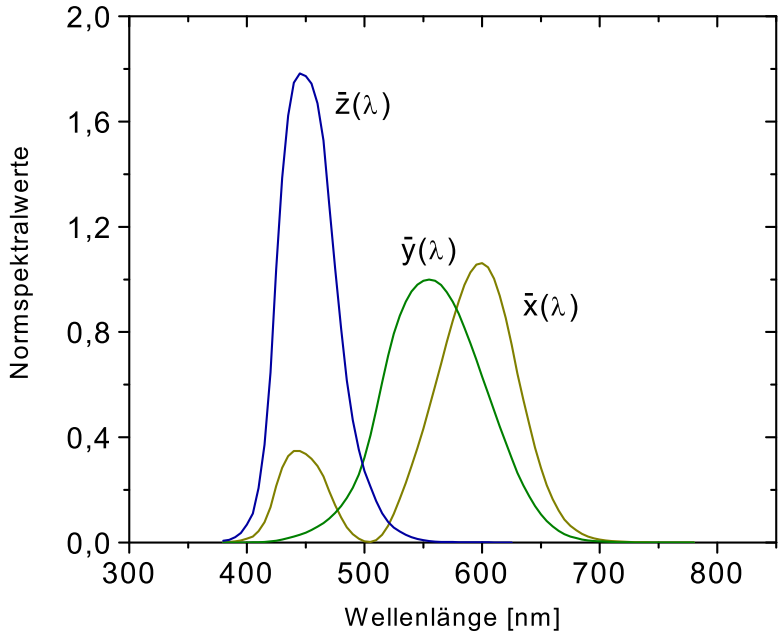


Abbildung 5.7: *Die Normspektralwertkurven* $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ *[36]*

Farbreiz gerade $Y = 100$ gilt:

$$k = \frac{100}{\int_0^\infty S(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda}$$

Ist das Spektrum der Beleuchtung energiegleich [36, 37], so gilt sogar $X = Y = Z = 100$.

Die integrale Darstellung kann immer dann gewählt werden, wenn die Daten für den Farbreiz (also z. B. das Messspektrum) in einer quasikontinuierlichen Form vorliegen. Ist dies nicht der Fall, liegen also z. B. Messungen des Farbreizes mit großen Wellenlängenabständen (z. B. bei diskreter Messung mit $\Delta\lambda \approx 5\,\text{nm}$) vor, dann muss der Integration die Summation vorgezogen werden [36]. Die Gleichungen 5.21 - 5.23 gehen dann über in

$$\begin{aligned} X &= k\sum_i \phi(\lambda_i)\bar{x}(\lambda_i)\Delta\lambda_i \\ Y &= k\sum_i \phi(\lambda_i)\bar{y}(\lambda_i)\Delta\lambda_i \\ Z &= k\sum_i \phi(\lambda_i)\bar{x}(\lambda_i)\Delta\lambda_i, \end{aligned}$$

mit

$$k = \frac{100}{\sum_i S(\lambda_i)\bar{y}(\lambda_i)\,\Delta\lambda_i},$$

wobei $\lambda \in [380\,\text{nm}, 780\,\text{nm}]$.

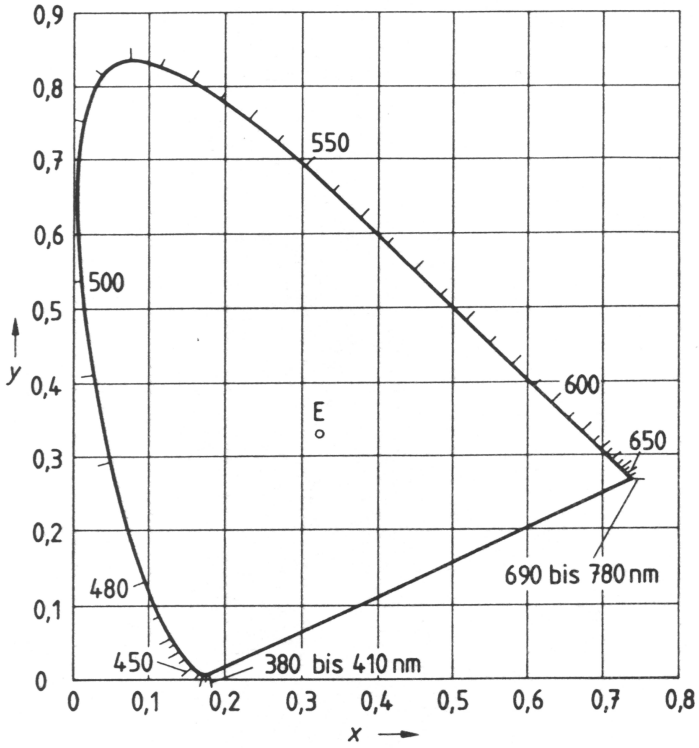


Abbildung 5.8: *Normfarbtafel des 2°-Normvalenzsystems. E ist der Farbort der unbunten Farbe (energiegleiches Spektrum). [38]*

Die Normfarbwertanteile x, y, z berechnet man ebenso wie die Farbwertanteile r, g und b:

$$\begin{aligned} x &= \frac{X}{X+Y+Z} \\ y &= \frac{Y}{X+Y+Z} \\ z &= \frac{Z}{X+Y+Z} \end{aligned} \tag{5.24}$$

Auch für sie gilt die Beziehung $x + y + z = 1$ (siehe Gl. 5.7), so dass nur zwei Werte benötigt werden, um einen Farbort zu charakterisieren. Üblicherweise werden x und y benutzt und in der Normfarbtafel eingetragen (Abb. 5.8). Der Farbort der unbunten Farbvalenz ist mit E gekennzeichnet und befindet sich in der Farbtafel bei $x = y = 1/3$.

Zur Darstellung einer Farbvalenz gehört neben dem Farbort auch die Angabe der Leuchtdichte (Kap. 5.1.3). Sie wird im $2\,°$-Normvalenzsystem durch den Normfarbwert Y beschrieben [36, 37], da dieser mit der Hellempfindlichkeitskurve über $\bar{y}(\lambda)$ verbunden ist [37]. Der vollständige Satz an „Koordinaten“ zur Bestimmung einer Farbvalenz lautet daher (Y, x, y).

5.4 Der CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) Farbraum

Das Normvalenzsystem ist bestens geeignet, um Farben darzustellen. Ein Vergleich zweier Farben stellt allerdings ein Problem dar, denn sowohl die Farbtafel als auch der Farbraum sind nicht abstandsgleich [37]. Um einen nachvollziehbaren Vergleich zweier beliebiger Farbvalenzen durchzuführen, bedarf es

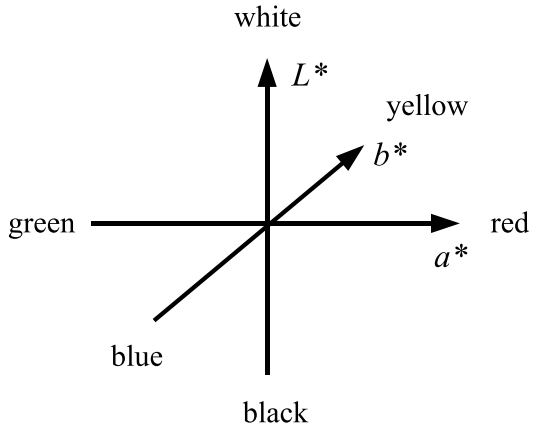


Abbildung 5.9: *Die Abbildung zeigt eine Skizze des CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) Farbraums. An den Achsen sind die Farben eingezeichnet, die aufgrund der Wahl der Koordinaten L^*, a^* und b^* die jeweiligen Enden bilden.*

daher nochmals eines anderen Koordinatensystems. Die Internationale Beleuchtungskommission hat für diesen Zweck 1976 unter anderem den CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) Farbraum empfohlen. Er geht aus dem Normvalenzsystem hervor und zeichnet sich dadurch aus, dass er neben dreidimensional und rechtwinklig auch gleichabständig ist [36]. Seine Koordinaten sind definiert als

$$L^* = 116\left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3} - 16 \tag{5.25}$$

$$a^* = 500\left[\left(\frac{X}{X_n}\right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3}\right] \tag{5.26}$$

$$b^* = 200\left[\left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_n}\right)^{1/3}\right] \tag{5.27}$$

mit den Geltungsbereichen $(X/X_n) > 0.008856$, $(Y/Y_n) > 0.008856$ und $(Z/Z_n) > 0.008856$ [36, 38]. X, Y, Z sind die Farbwerte gemäß dem Normvalenzsystem und X_n, Y_n, Z_n entsprechen den Farbwerten des Weißstandards. Da der Farbreiz sich mit verschiedenen Beleuchtungen ändert, sind die Werte von X_n, Y_n und Z_n beleuchtungsabhängig.

L^* ist die Helligkeitsfunktion und wird in der Regel entlang der z-Achse aufgetragen. Ihr Wertebereich reicht von 0 (Schwarz) bis 100 (Weiß). Die Farbkoordinaten a^* und b^* legen den Farbort fest und können Werte zwischen -100 und $+100$ annehmen. Sie sind so definiert, dass sich an den Enden der jeweiligen Achsen die Komplementärfarben befinden. Für a^* sind dies Grün (negativ) und Rot (positiv) und für b^* Blau (negativ) und Gelb (positiv). Abb. 5.9 zeigt eine Skizze des CIELAB-Farbraums. Für die Darstellung der Mess- und Simulationsergebnisse wird ausschließlich er benutzt werden.

Der große Vorteil des CIELAB-Systems gegenüber dem Normvalenzsystem ist, dass der Unterschied zwischen zwei Farbvalenzen durch ihren euklidischen Abstand im Farbraum gegeben ist. Er wird als ΔE_{ab} bezeichnet und errechnet sich zu

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}. \tag{5.28}$$

Zwei Farbvalenzen unterscheiden sich demnach, wenn $\Delta E_{ab} > 0$ gilt, und sind identisch, wenn $\Delta E_{ab} = 0$.

Es sind im CIELAB-System zusätzlich noch abgeleitete Größen definiert, die als Alternative für die Angabe einer Farbvalenz benutzt werden können [36, 38]. Sie werden hier nur der Vollständigkeit halber angegeben. Neben der L^*-Helligkeit (siehe oben) gehören dazu die Buntheit

$$C^*_{ab} = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}, \tag{5.29}$$

die die Verschiedenheit einer Farbe vom gleichhellen Unbunt beschreibt, und der Bunttonwinkel

$$h_{ab} = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right). \tag{5.30}$$

Für letzteren gilt, dass $0\,^\circ < h_{ab} < 90\,^\circ$ für $b^* > 0$, $a^* > 0$, $90\,^\circ < h_{ab} < 180\,^\circ$ für $b^* > 0$, $a^* < 0$, $180\,^\circ < h_{ab} < 270\,^\circ$ für $b^* < 0$, $a^* < 0$ und $270\,^\circ < h_{ab} < 360\,^\circ$ für $b^* < 0$, $a^* > 0$.

Den Unterschied der Buntheit zweier Farben gibt die Größe

$$\Delta H^*_{ab} = \sqrt{\left(\Delta E^*_{ab}\right)^2 - \left(\Delta L^*\right)^2 - \left(\Delta C^*_{ab}\right)^2} \tag{5.31}$$

an. Laut [36] ist sie als positiv zu betrachten, wenn sie eine Zunahme des Bunttonwinkels h_{ab} anzeigt, und als negativ, wenn eine Abnahme zu verzeichnen ist.

5.5 Änderung der Farbvalenz bei Nanopartikelproben

Die bisherigen Betrachtungen in den Kapiteln 5.1 bis 5.4 haben sich auf die Darstellung der einem gegebenen (physikalischen) Farbreiz zugeordneten (physiologischen) Farbvalenz bezogen. Im Folgenden soll betrachtet werden, wie man experimentell den Farbreiz einer Probe und damit deren Farbvalenz ändern kann. Wegen Gl. 5.1 ist klar, dass im Falle makroskopischer Objekte bei gleichbleibender Beleuchtung der Remissionsgrad die zu variierende Größe ist. Je nach Messverfahren kann stattdessen aber auch der Transmissions- $\tau(\lambda)$ oder der Reflexionsgrad $\rho(\lambda)$ der Probe verwendet werden [36]. Bei Nanopartikeln als Objekten ist als Farbreiz das Transmissionsspektrum (oder bei Systemen dichtgepackter, größerer Nanopartikel das Streuspektrum) entscheidend. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit nur Transmissionsmessungen durchgeführt und die folgenden Betrachtungen seien auf $\beta(\lambda) = \tau(\lambda)$ beschränkt:

In eine dielektrische, nicht absorbierende Matrix seien Nanopartikel eingebettet. Die so entstandene Schicht kann bei einigermaßen homogener Verteilung der Partikel als optisches Massefilter[4] interpretiert werden. Auf sie falle ein paralleles Lichtbündel der Ausgangsintensität I_i. Die transmittierte Intensitätsverteilung der Strahlung wird (ohne Berücksichtigung von Reflexionsverlusten) durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben (für weitere Erklärungen siehe Gl. 4.24):

$$I_t(\lambda) = I_i(\lambda) \exp\left(-\kappa_{ext}(\lambda) \cdot d\right) \tag{5.32}$$

d ist die Dicke der durchstrahlten Probe und $\kappa_{ext}(\lambda)$ der Extinktionskoeffizient der Mie-Theorie. Er setzt sich aus dem Extinktionsquerschnitt $C_{ext}(\lambda)$ eines einzelnen Teilchens (Gl. 4.25 bzw. 4.27) und der Nanopartikelkonzentration c_{np} in der Probe zusammen:

$$\kappa_{ext}(\lambda) = c_{np} \cdot C_{ext}(\lambda) \tag{5.33}$$

[4] Ein Filter ist definiert als ein transparenter Körper, der mindestens in einem Bereich des Spektrums absorbiert (Masse- bzw. Absorptionsfilter) oder reflektiert (Interferenzfilter). Findet die dadurch hervorgerufene Erniedrigung des Transmissionsgrades $\tau(\lambda)$ innerhalb des sichtbaren Spektralbereichs statt, spricht man von einem Farb- und bei $\tau(\lambda) = const. < 1$ von einem Graufilter.

Die Konzentration hat die Dimension $[c_{np}] = m^{-3}$ und berechnet sich aus der Anzahl der Teilchen Z im Gesamtvolumen V_{ges} der Probe. Z erhält man, indem man das Volumen des deponierten Nanopartikelmaterials $\hat{V}$ auf das Volumen $V = \frac{4}{3}\pi R^3$ eines Teilchens bezieht:

$$Z = \frac{\hat{V}}{V} = \frac{\hat{V}}{\frac{4}{3}\pi R^3}$$

Man geht dabei der Einfachheit halber oft davon aus, dass alle Partikel kugelförmig sind und den gleichen Radius R aufweisen. Für die Nanopartikelkonzentration in der Probe folgt damit

$$c_{np} = \frac{Z}{V_{ges}} = \frac{\hat{V}}{\frac{4}{3}\pi R^3 V_{ges}} = \frac{v}{\frac{4}{3}\pi R^3}, \tag{5.34}$$

wobei v der Volumenanteil des Nanopartikelmaterials in der Probe ist. Mit dieser Beziehung und Gl. 5.33 lässt sich der Exponent des Lambert-Beerschen Gesetzes umformulieren und man erhält für den Transmissionsgrad

$$\tau(\lambda) = \frac{I_t(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \exp\left(-c_{np} \cdot C_{ext}(\lambda) \cdot d\right) = \exp\left(-\frac{vd}{V} \cdot C_{ext}(\lambda)\right). \tag{5.35}$$

Der Exponent zeigt sämtliche Möglichkeiten für eine gezielte Farbänderung. Experimentell relativ einfach lässt sich die Farbvalenz durch die Variation des Partikelvolumens V, des Volumenverhältnisses v und der Probendicke d beeinflussen. Diese drei Größen seien in dem Parameter

$$P = c_{np} \cdot d = \frac{vd}{V}$$

zusammengefasst. Etwas schwieriger hingegen gestaltet sich die Einflussnahme auf den Extinktionsquerschnitt. Für ihn gilt in der quasistatischen Näherung (Gl. 4.27), die für viele Nanopartikelproben die adäquate Beschreibung ist, dass

$$C_{ext}(\lambda) = C_{ext}\left(V, \varepsilon(\lambda), \varepsilon_m(\lambda)\right).$$

Er hängt also von der dielektrischen Funktion der Partikel und des Matrixmaterials sowie vom Partikelvolumen ab. Für eine beliebige Farbvalenz gilt deshalb unter Berücksichtigung von Gl. 5.1 folgende Abhängigkeit:

$$\boldsymbol{\mathcal{F}} = \boldsymbol{\mathcal{F}}(S(\lambda), c_{np}(v, R), d, V, \varepsilon(\lambda), \varepsilon_m(\lambda)) \tag{5.36}$$

Als weitere Manipulationsmethode kann noch hinzukommen, dass die Voraussetzungen der Gl. 4.27 nicht mehr gelten. Das ist z. B. der Fall bei nicht kugelförmigen Einzelteilchen und in dichtgepackten Vielteilchensystemen mit elektromagnetischen Wechselwirkungen (siehe Kap. 4.2).

5.6 Lichtarten

Die Beleuchtung spielt in der Farbmetrik eine zentrale Rolle, da sie mitbestimmend für den Farbreiz und den Farbeindruck ist (siehe Kap. 5.1.1, Gl. 5.1). Die CIE hat aus diesem Grund Lichtarten definiert (die vom Deutschen Institut für Normung e.V. in der DIN 5033 [38] übernommen wurden), die bei der Messung einer Farbe zu benutzen sind [36], um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten (siehe auch Abb. 5.10):

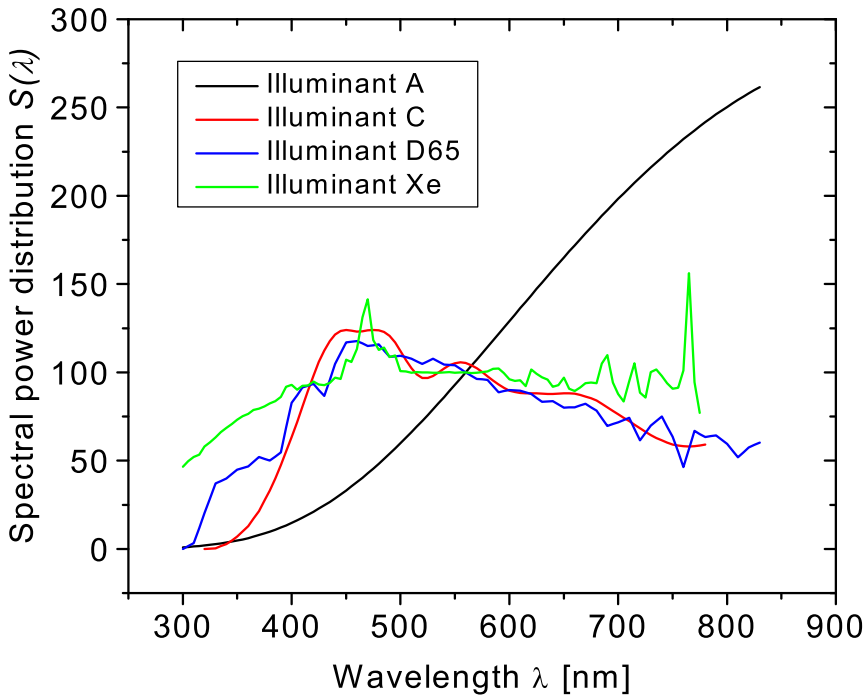


Abbildung 5.10: *Spektraler Verlauf der Normlichtarten A, C und D65 [36] sowie der Lichtart Xe [38]*

Normlichtart A: Diese Lichtart stellt den Standard für die Beleuchtung mit künstlichen Lichtquellen dar [37, 38]. Ihre spektrale Verteilung entspricht der eines Planckschen Strahlers der absoluten Temperatur $T_{abs} \approx 2856\,\mathrm{K}$ [36]. Im sichtbaren Spektalbereich lässt sie sich in guter Näherung durch eine gasgefüllte Wolfram-Glühlampe mit der Verteilungstemperatur $T_V \approx 2856\,\mathrm{K}$ realisieren [38].

Normlichtart C: Sie ist heutzutage kaum noch gebräuchlich und entspricht einer Farbtemperatur[5] von $T_{col} \approx 6800\,\mathrm{K}$. Ihre Verwendung ist nur in Ausnahmefällen zugelassen, wenn die Farbe nichtfluoreszierender Objekte auf künstliches Tageslicht bezogen werden soll. Man kann sie aus der Normlichtart A erhalten, wenn man diese mit einem Davis-Gibson-Filter (sog. C-Filter) filtert.

Normlichtart $D65$: Die Lichtart $D65$ entspricht einer Farbtemperatur von $T_{col} \approx 6500\,\mathrm{K}$ und ist der Standard für die Tageslichtbeleuchtung. Insbesondere für Objekte, die durch UV-Licht induzierte Fluoreszenzstrahlung aussenden, ist $D65$ der Normlichtart C vorzuziehen, da diese eine zu geringe UV-Intensität aufweist [36].

Die spektrale Verteilung von $D65$ basiert auf experimentellen Beobachtungen im Bereich von 330 bis $700\,\mathrm{nm}$ und auf Extrapolation für die Wellenlängen von 700 bis $830\,\mathrm{nm}$. Ihre Bezeichnung bezieht sich auf „daylight“ sowie auf ihre Farbtemperatur. Aufgrund der Wichtigkeit des Tageslichtes wurde sie als Normlichtart $D65$ in die Deutschen Normen aufgenommen. Ihre spektrale Verteilungsfunktion $S_{D65}(\lambda)$ ist in Abb. 5.10 abgebildet.

[5] Die Farbtemperatur T_{col} eines Strahlers bzw. einer Lichtart ist diejenige Temperatur des Planckschen Strahlers, bei der dieser den gleichen Farbort besitzt [36, 38].

Von der CIE gibt es zur Zeit noch keine Empfehlung für künstliche Lichtquellen, die $S_{D65}(\lambda)$ realisieren. Gefilterte Xenonlampen, Leuchtstofflampen oder Halogen-Metalldampflampen können die Strahlungsfunktion nur ungefähr annähern.

Neben diesen drei sind noch weitere Lichtarten definiert, die allerdings nicht zu den Normlichtarten gehören. Hierzu zählen unter anderem die tageslichtartigen Lichtarten $D50$ ($T_{col} \approx 5000\,\mathrm{K}$), $D55$ ($T_{col} \approx 5500\,\mathrm{K}$) und $D75$ ($T_{col} \approx 7500\,\mathrm{K}$) [36] sowie die Lichtart Xe, die als Standard für das Licht einer Xenonlampe dient [38] (siehe Abb. 5.10). Sie wird in der Praxis annähernd realisiert durch eine Xenon-Hochdruck-Kurzbogenlampe.

Kapitel 6

Nanopartikel aus Titannitrid

6.1 Materialeigenschaften

Allgemeine Eigenschaften Titannitrid (TiN) ist eine zweikomponentige Verbindung aus dem Übergangsmetall Titan (Ti, Nebengruppe IV, [Ar]3d^{2}4s^2) und dem Element Stickstoff (N, Hauptgruppe V, [He]2s^{2}2p^3). Es kristallisiert in der NaCl-Struktur (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) mit einer Gitterkonstanten von $a = 4.24173\,\text{Å}$ [39]. Die Bindung im Kristall ist hauptsächlich metallischer Natur, zeigt aber auch ionische und kovalente Anteile [40]. Die Dichte beträgt $\varrho_{TiN} = 5.43\,\text{g/cm}^3$.

TiN zeichnet sich durch einige herausragende physikalische und chemische Eigenschaften aus, weshalb es seit längerer Zeit Objekt intensiver wissenschaftlicher Forschung ist und bereits industriell eingesetzt wird. Der spezifische Widerstand von $\rho = 2.17 \times 10^{-7}\,\Omega\text{m}$ [41] ist halb so groß wie der von reinem Ti ($\rho = 4.0 \times 10^{-7}\,\Omega\text{m}$ [42]). Er ist damit allerdings immer noch mehr als doppelt so groß wie derjenige von Eisen. Da aber TiN zudem eine exzellente Diffusionssperre für Silizium darstellt und sehr gute ohmsche Kontakte bildet [43], wird es in der Mikroelektronik häufig eingesetzt. Mit gemessenen Werten der Mohs-Härte von $9 - 10$ [40, 41] (Diamant: 10) ist es außerdem besonders hart. Daher finden dünne TiN-Schichten bei der Härtung von Werkzeugen in der Industrie verbreiteten Einsatz. Hinzu kommt die hohe thermische Stabilität. Bis zum Schmelzpunkt bei $T_m = 3220 \pm 50\,\text{K}$ findet keine Sublimation und in sauerstoffloser Atmosphäre auch keine Zersetzung statt. Stickstoff wird selbst unter Anwesenheit von H_2 erst oberhalb von T_m freigesetzt. Der Siedepunkt der Verbindung ist nicht bekannt [40].

TiN widersteht dem Einfluss vieler Säuren, wie z. B. HNO_3, HCl, H_2SO_4 und H_2O_2, in denen es sich selbst bei sehr hohen Temperaturen nicht löst. Auch finden keine Reaktionen mit Wasser oder Chlorgas statt. Allerdings geht es beim Erhitzen in Königswasser in Lösung und unter dem Einfluss von KOH zersetzt es sich unter Abgabe von NH_3. Reaktionen mit Schwefel führen zur raschen Bildung eines kristallinen schwarzgrauen Sulfids [40].

Einfluss von Sauerstoff In sauerstoffreicher Atmosphäre wird TiN bei Temperaturen oberhalb von ca. $500\,°\text{C}$ oxidiert. Dabei wandelt sich das Titannitrid an der Oberfläche in eine TiO_2-Schicht um, die sich relativ scharf vom Rest des Festkörpers abgrenzt [44]. Eine schmale Übergangszone zwischen Oxid und Nitrid besteht aus TiN_xO_y [45]. Ist der Sauerstoffeintrag in den Festkörper gering, so findet keine vollständige Oxidation statt und Stickstoff ist auch an der Oberfläche noch nachweisbar [43].

Die Oxidation ist ein diffusionsbegrenzter und thermisch aktivierter Prozess. Die Aktivierungsenergie ist mit $E_a = 2.05 \pm 0.05\,\text{eV}$ relativ hoch, wird aber durch den ebenfalls hohen Diffusionskoeffizienten $D(T \to \infty) = 4.3 \times 10^{-2}\,\text{cm}^2/\text{s}$ überwogen, wodurch die Oxidation bei geringen Temperaturen ($T \approx 500\,°\text{C}$, s. o.) erklärt werden kann [44].

Ab $750\,°\text{C}$ für Pulver und ab $1100\,°\text{C}$ für den Feststoff findet die Umwandlung in einer stark exo-

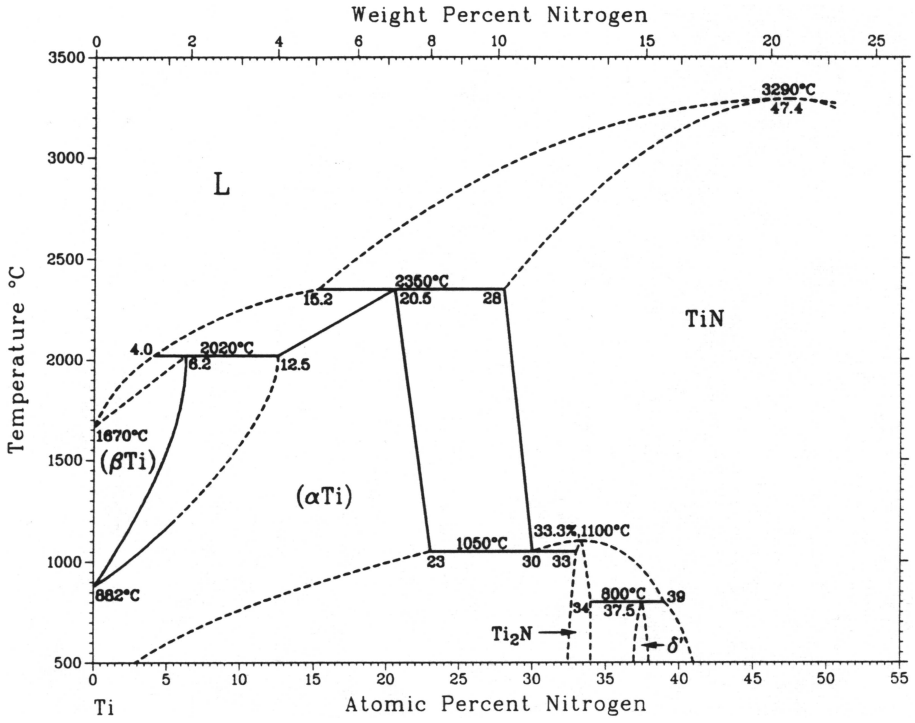


Abbildung 6.1: *Phasendiagramm des Systems Ti–N (aus [46])*

thermen Reaktion (Verbrennung) statt [40].

Phasendiagramm Abb. 6.1 zeigt das für das Massivmaterial gültige Phasendiagramm des Ti–N-Systems für einen Stickstoffanteil von $0\,\text{at.\%} \leq x \leq 55\,\text{at.\%}$ [46]. Seine Kenntnis ist für die Herstellung der TiN-Partikel von Wichtigkeit. In das Diagramm sind die fünf Gleichgewichtsphasen eingezeichnet: αTi, βTi, Ti_2N, δ' und TiN. Ihre strukturellen Daten sind in Tab. 6.1 aufgeführt.

Stabile Phase	N-Anteil [at.%]	Raumgruppe
αTi	$0-23$	$P6_3/mmc$
βTi	$0-6$	$Im\bar{3}m$
Ti_2N	~ 33	$P4_2/mnm$
TiN	$28-50+$	$Fm\bar{3}m$
δ'	~ 38	$I4_1/amd$

Tabelle 6.1: *Kristallstrukturdaten für die fünf stabilen Phasen im Ti–N-System (gültig für das Massivmaterial) [46]*

αTi und βTi sind feste Lösungen, die unterhalb von $x = 23\,\text{at.\%}$ existieren. Die α-Phase ist auf der titanreichen Seite begrenzt vom β-Gebiet, das oberhalb von $882\,^\circ\text{C}$ bei $x \approx 0\,\text{at.\%}$ beginnt und sich bis $2020\,^\circ\text{C}$ bei $x = 6.2\,\text{at.\%}$ erstreckt. Von hier aus bis $2350\,^\circ\text{C}$ (bei $x = 20.5\,\text{at.\%}$) befindet sich der Übergang zur flüssigen Phase. Auf der stickstoffreichen Seite wird die Grenze bei geringen Temperaturen vom Gebiet der Ti_2N-Phase und bei Temperaturen oberhalb $1050\,^\circ\text{C}$ (bis $2350\,^\circ\text{C}$) durch das TiN-Gebiet gebildet. Die β-Phase wird außer durch das auf der stickstoffreichen Seite befindliche α-Gebiet durch die Soliduslinie (Erstarrungslinie) begrenzt.

Zwei der drei Nitridphasen sind stark beschränkt in ihrer Ausdehnung. Ti_2N existiert nur zwischen $32.5\,\text{at.\%} \lesssim x \lesssim 34.0\,\text{at.\%}$ unterhalb von $1100\,^\circ\text{C}$. Sein Gebiet ist eingerahmt von αTi auf der titan-

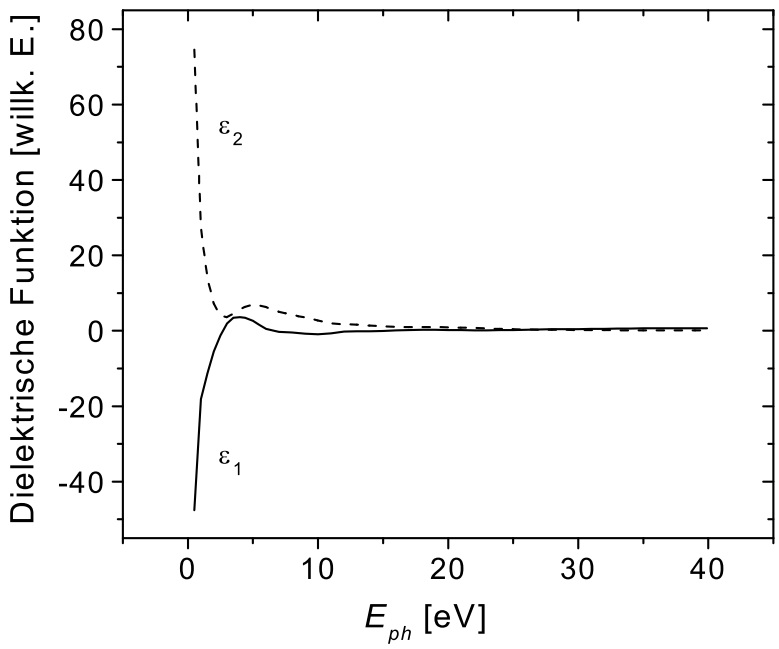


Abbildung 6.2: *Dielektrische Funktion von TiN. Die zugrunde liegenden Daten für n und k wurden mit Hilfe von Elektronen-Energie-Verlustspektrometrie (EELS) bestimmt [48].*

reichen Seite unterhalb des eutektischen Punktes bei $1050\,^{\circ}\mathrm{C}$ und von TiN sonst. Die δ'-Phase wird zwischen 37 at.% und 38 at.% Stickstoff gebildet. Bei $800\,^{\circ}\mathrm{C}$ zerfällt sie in einer peritektischen Reaktion[1] (*peritectoid reaction*). Unterhalb dieser Temperatur ist sie im Gleichgewicht mit Ti_2N auf der titanreichen und TiN auf der stickstoffreichen Seite. Die Phase des dritten Nitrids, TiN, füllt den Rest des Phasendiagrammes. Es existiert über eine weite Spanne des Stickstoffanteils. Der Bereich oberhalb von $x = 50$ at.% ist unbestimmt.

Bemerkungen zur Herstellung von TiN aus den Elementen Um stöchiometrisches TiN aus den Elementen Ti und N herzustellen, darf eine Temperatur von $1200\,^{\circ}\mathrm{C}$ nicht unterschritten werden, da sonst unterstöchiometrische Anteile im Produkt zu finden sind. Der Sauerstoffgehalt muss bei dieser Reaktion so gering wie möglich gehalten werden, da die Oxidation von Ti zu TiO_2 als Konkurrenz zur Nitridbildung auftritt [40].

Optische Eigenschaften Die Ähnlichkeit zu einem Metall drückt sich nicht nur in der Bindung im Festkörper aus, sondern auch in den optischen Eigenschaften. Abb. 6.2 zeigt den Realteil $\varepsilon_1(\omega)$ und den Imaginärteil $\varepsilon_2(\omega)$ der dielektrischen Funktion von TiN in Abhängigkeit von der einfallenden Photo-

[1] Peritektische Reaktion: Eine isotherme, reversible Reaktion im Festkörper, die beim Kühlen eines binären, ternären, ..., n Systems in der Bildung von $n-1$ neuen Phasen resultiert. Beispiel: System mit zwei Komponenten ζ' und ζ''

$$\zeta' + \zeta'' \rightarrow \xi$$

(aus dem Englischen) [47]

nenenergie $E_{ph} = \hbar\omega$. Der Verlauf sowohl von $\varepsilon_1(\omega)$ als auch von $\varepsilon_2(\omega)$ ist dem eines Drude-Metalls ähnlich. Bei diesem streben im Gleichstromfall ($\omega \to 0$) sowohl der Realteil als auch der Imaginärteil gegen Unendlich ($\varepsilon_1(\omega) \to -\infty$, $\varepsilon_2(\omega) \to +\infty$). Im hochfrequenten Bereich nähern sie sich dagegen einem konstanten Wert an ($\varepsilon_1(\omega) \to \varepsilon_\infty \leq 1$, $\varepsilon_2(\omega) \to 0$). Das bedeutet, dass TiN über einen nicht geringen Anteil an freien Ladungsträgern verfügt, die durch das einfallende elektromagnetische Feld angeregt werden können. Dies hat insbesondere zur Folge, dass die anregbare Resonanz bei $\hbar\omega \approx 2.4\,\mathrm{eV}$ nicht nur aufgrund der formalen Resonanzbedingung (Gl. 4.29) zustande kommt, sondern tatsächlich auf ein Oberflächen-Plasmon-Polariton [2] zurückgeführt werden kann.

Eignung als Farbpigment Aufgrund der optischen und sonstigen Eigenschaften scheinen Titannitrid-Nanopartikel als Farbpigment im Allgemeinen sehr gut geeignet, da sie auch insbesondere gegen eine Vielzahl von chemischen Reaktionen stabil sind. Nichtsdestotrotz ist besonderes Augenmerk darauf zu richten, dass sie nicht in Berührung mit Einbettmedien oder Lösungsmitteln geraten, die sie zersetzen können. Außerdem ist eine Lagerung in einer stark sauerstoffhaltigen Umgebung nicht von Vorteil.

6.2 Probenpräparation

Bei der Herstellung von dünnen Schichten mit Hilfe von Laserablation werden üblicherweise Stücke aus reinem Titanmetall oder Legierungen benutzt [49, 50, 51, 52]. Diese werden in einer Umgebung aus reinem Stickstoffgas geringen Drucks ablatiert. Hierdurch bilden sich auf dem Substrat Filme, deren Zusammensetzung einen hohen N-Anteil aufweist, aber nicht notwendigerweise stöchiometrisch ist [49]. Da die Zusammensetzung jedoch insbesondere für die optische Spektroskopie von grundlegender Bedeutung ist, ist dieses Verfahren für die Produktion von Nanopartikeln eher ungeeignet, denn Verunreinigungen oder eine Abweichung von der Stöchiometrie machen sich sofort im optischen Spektrum störend bemerkbar. Aus diesem Grund wird bei der Herstellung mit LUCAS Titannitridpulver als Ausgangsmaterial verwendet, das zu Tabletten gepresst als Target dient. Es ist zu $99.8\,\%$ rein (Alfa Aesar). Zur Verbesserung des Zusammenhalts wird der Presslinge mit ein paar Tropfen reinem Propanol versetzt und dann für $5\,\mathrm{min}$ mit einem Druck von ungefähr $2\,\mathrm{kbar}$ zu einem Zylinder mit einem Durchmesser von $12\,\mathrm{mm}$ und einer Höhe von ungefähr $5\,\mathrm{mm}$ gepresst. Damit eventuelle Feuchtigkeitseinschlüsse die Tablette während der Lasereinstrahlung nicht sprengen, wird sie für mehrere Stunden getrocknet und danach in die Ablationskammer eingesetzt.

Die Tablette wird nach dem Abpumpen während der Produktion mit Hilfe des Nd:YAG-Lasers (Kap. 2.1) verdampft. Hierzu wird eine mittlere Laserleistung von $P_{Laser} \approx 200\,\mathrm{W}$ bei einer Wiederholfrequenz von $80\,\mathrm{Hz}$ und einer Pulsdauer von $2\,\mathrm{ms}$ verwendet. Der Stickstoffstrom wird variabel eingestellt, überschreitet aber $\Phi = 1.8\,\mathrm{l/min}$ selten, da ab diesem Wert die Depositionsrate nur noch gering ist und außerdem die Turbomolekularpumpen unter erhöhter Last arbeiten müssen.

6.3 Charakterisierung

Zur Charakterisierung der hergestellten TiN-Nanopartikel wurden an ihnen Untersuchungen durchgeführt, die zur Aufklärung der Teilchengrößenverteilung, der Zusammensetzung und der Struktur dienten. Dabei kamen die Analysemethoden der Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM), der Röntgenbeugung (XRD, *X-ray diffraction*) und der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS, *secondary ion mass spectrometry*) zum Einsatz.

Für die TEM-Analyse – durchgeführt am Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie der RWTH Aachen durch Herrn Dr. Th. E. Weirich – wurden drei Probentypen auf TEM-Netzchen mit gleichen Laserparametern (siehe Kap. 6.2), aber unterschiedlichen Kondensationsgasflüssen von $\Phi_1 = 0.4\,\mathrm{l/min}$,

Probe	Φ [l/min]	d_{total} [nm]
1	0.4	7.0
2	0.9	5.3
3	1.8	9.0
4	0.9	131.0
5	0.9	98.7

Tabelle 6.2: *Daten der TiN-Nanopartikelproben, die für die TEM- (1-3), XRD- (4) und SIMS-Analyse (5) gefertigt wurden. Φ bezeichnet den verwendeten Kondensationsgasfluss und d_{total} die effektive Massendicke der Probe.*

$\Phi_2 = 0.9\,$l/min und $\Phi_3 = 1.8\,$l/min präpariert. Die entsprechenden Daten befinden sich in Tab. 6.2 (Proben 1-3).

Übersichtsaufnahmen der drei Proben zeigt Abb. 6.3. Es fällt auf den ersten Blick auf, dass die Partikel keine Kugelform besitzen, wie man es aufgrund des überwiegend metallischen Charakters der Bindung im Massivmaterial erwarten würde (siehe Kap. 6.1). *Ab initio* dichtefunktionaltheoretische Rechnungen von Reddy und Khanna [53] zeigen jedoch, dass die Bindungen in kleinen Ti_xN_y-Partikeln ($x, y \leq 14$, Anzahl der Atome) einen starken ionischen und kovalenten Anteil haben und damit stark gerichtet sind. Daraus ergibt sich für die meisten Kombinationen von x und y der Quader als energetisch günstigste Form. Aufgrund der vorliegenden experimentellen Ergebnisse ist dies offensichtlich nicht nur auf Teilchen mit geringen Atomzahlen beschränkt, sondern gilt auch für solche, die aus mehreren tausend Atomen bestehen.

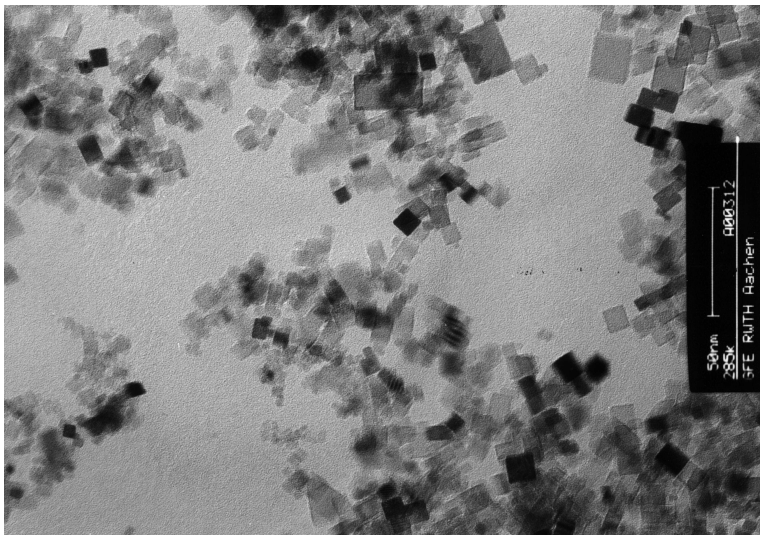
Die von der Kugel abweichende Form der Partikel muss bei der Auswertung der Größenverteilung berücksichtigt werden. Deshalb wurde die Kantenlänge L als maßgeblicher Parameter gewählt. Die Auswertung war aufgrund der uneinheitlichen Form der Teilchen dennoch relativ schwierig, weshalb die in Abb. 6.4 und Tab. 6.3 gezeigten Verteilungen nur als Annäherung an die wahre Verteilung verstanden werden können. Aufgrund der großen Zahl der berücksichtigten Teilchen ist der Fehler aber akzeptabel.

Man erkennt einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem bei der Partikelherstellung angelegten Kondensationsgasfluss und der mittleren Kantenlänge. Sie verlängert sich von $\langle L_1 \rangle = 6.5 \pm 0.1\,$nm bei $\Phi_1 = 0.4\,$l/min auf $\langle L_3 \rangle = 7.6 \pm 0.1\,$nm bei $\Phi_3 = 1.8\,$l/min, wodurch das Volumen um einen Faktor von ungefähr 1.6 zunimmt. Es ist anzunehmen, dass diese Vergrößerung durch eine erhöhte Kollisionsrate der Gasatome mit den Kondensationskeimen verursacht wird, da sie eine effektivere Kühlung der Partikel nach sich zieht, die es ihnen er möglicht, schneller in dem begrenzten Wachstumsraum[2] zu wachsen. Die Verteilungen sind einigermaßen breit mit entsprechend großen Standardabweichungen von $\sigma_1 = 2.1\,$nm, $\sigma_2 = 2.4\,$nm und $\sigma_3 = 1.2\,$nm. Die Fehler des Mittelwertes $\Delta_i(L)$, $i = 1, 2, 3$, sind allerdings aufgrund der hohen Anzahl der ausgezählten Partikel klein.

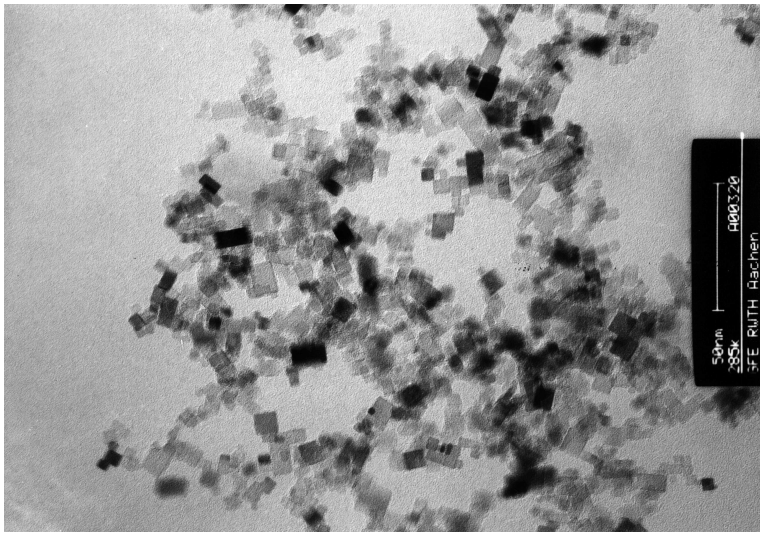
Die Strukturanalyse wurde mit Hilfe von Röntgen- (XRD, *X-ray diffraction*) und Elektronenbeugungsaufnahmen (SAED, *selected area electron diffraction*) durchgeführt. Für die XRD-Untersuchungen wurde eine dicke Nanopartikelschicht von 131 nm (Probe 4, Tab. 6.2) hergestellt und mit einer MgF_2-Schutzschicht gegen Oxidation versehen. Ihre Messung (Abb. 6.5) wurde bei streifendem Einfall von $1\,^\circ$ durchgeführt. Man kann klar die (111), (200) und (220) Bragg-Reflexe bei $2\theta_1 = (36.7 \pm 0.1)\,^\circ$, $2\theta_2 = (42.7 \pm 0.1)\,^\circ$ und $2\theta_3 = (62.0 \pm 0.1)\,^\circ$ erkennen. Ihre Lage stimmt laut JCPDS-Datenbank innerhalb der Fehlergrenzen bei fast allen Werten mit den Peaks der kubisch flächenzentrierten Titannitridphase des Massivmaterials überein ($2\theta_1 = 36.694\,^\circ$, $2\theta_2 = 42.633\,^\circ$, $2\theta_3 = 61.869\,^\circ$; Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) [39]. Der Gitterabstand konnte aufgrund der experimentellen Daten zu $a \approx 4.24\,$Å bestimmt werden. Die Pfeile kennzeichnen den (110)- und (111)-Peak der MgF_2-Schutzschicht.

[2]Unter dem Wachstumsraum sei der Raum zwischen dem Target und der Austrittsdüse zu verstehen. Nur dort besteht die Möglichkeit, dass sich zusätzliches Material an die Partikel anlagert.

Probe 1:



Probe 2:



Probe 3:

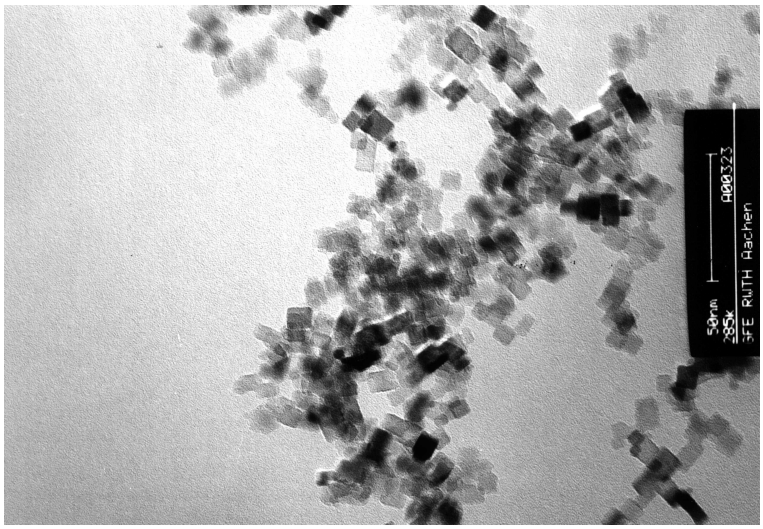


Abbildung 6.3: *TEM-Übersichtsaufnahmen von TiN-Nanopartikeln, die mit verschiedenen Kondensationsgasflüssen hergestellt wurden (siehe Tab. 6.2)*

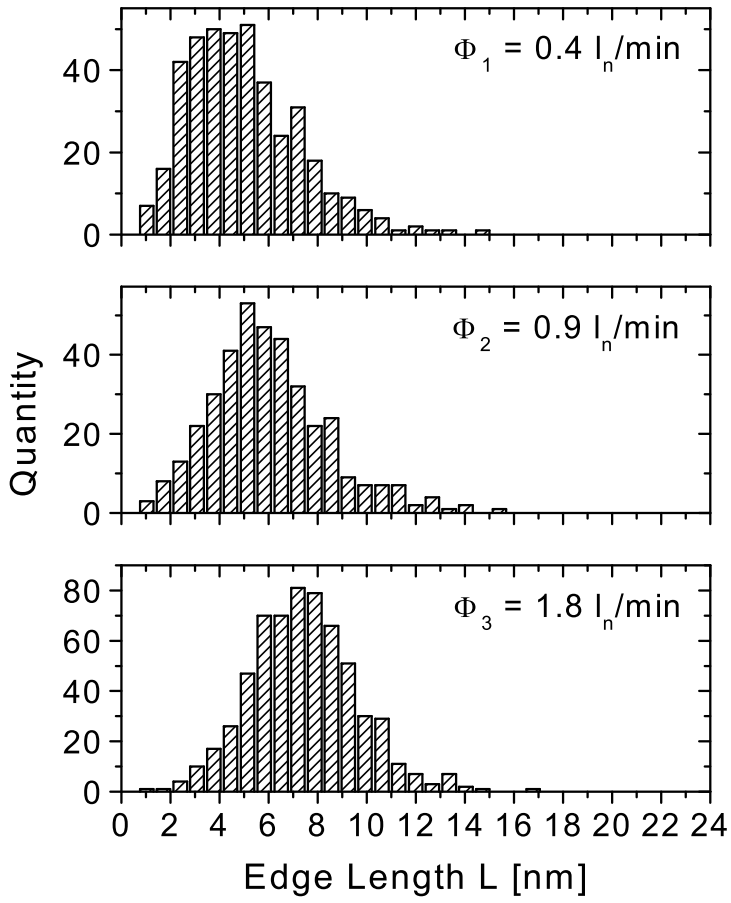


Abbildung 6.4: *Experimentell bestimmte Größen- bzw. Kantenlängenverteilung der TiN-Nanopartikel, die mit Kondensationsgasflüssen von* $\Phi_1 = 0.4\,l/min$, $\Phi_2 = 0.9\,l/min$ *und* $\Phi_3 = 1.8\,l/min$ *hergestellt wurden*

Φ [l/min]	$\langle L \rangle$ [nm]	σ [nm]	$\Delta(L)$ [nm]
0.4	6.5	2.1	± 0.1
0.9	6.8	2.4	± 0.1
1.8	7.6	1.2	± 0.1

Tabelle 6.3: *Daten der Teilchengrößenanalyse auf der Basis der Histogramme in Abb. 6.4.* $\langle L \rangle$ *bezeichnet die mittlere Kantenlänge,* σ *die dazugehörige empirische Standardabweichung und* $\Delta(L) = \sigma/\sqrt{n_{np}}$ *den Fehler des Mittelwertes, wobei* n_{np} *die Anzahl der ausgezählten Partikel ist.*

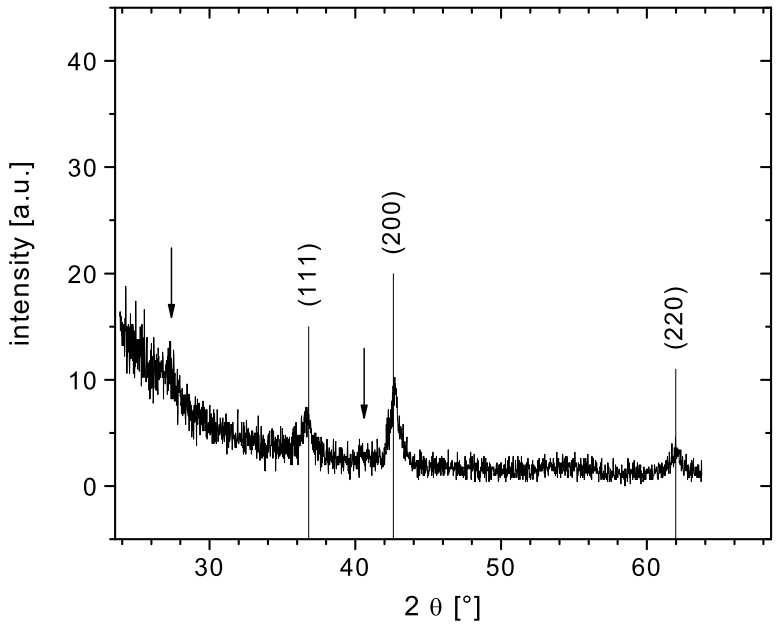


Abbildung 6.5: *Graph der Röntgenbeugungsuntersuchung an TiN-Nanopartikeln. Die Messung wurde mit streifendem Einfall von* 1° *durchgeführt. Man kann die* (111)*,* (200) *und* (220) *Bragg-Reflexe des Titannitrids eindeutig identifizieren. Die Pfeile kennzeichnen den* (110) *und* (111) *Bragg-Reflex der* MgF_2*-Schutzschicht. Dank geht an H. Dieker, der die Messung und ihre Auswertung durchgeführt hat.*

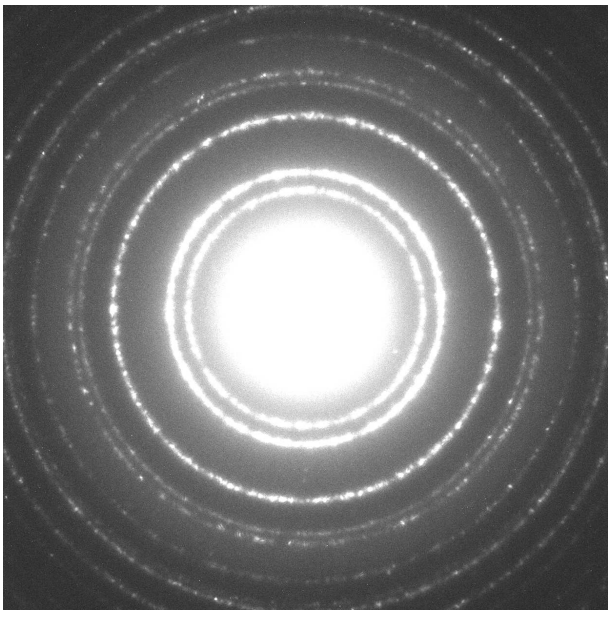


Abbildung 6.6: *SAED-Beugungsaufnahme der TiN-Nanopartikel. Das Bild zeigt das typische Ringmuster eines kubisch flächenzentrierten Gitters.*

Ring	hkl	$d_{hkl,exp}$ [Å]	$d_{hkl,ref}$ [Å]
1	111	2.45	2.4491
2	200	2.10	2.1207
3	220	1.49	1.4996
4	311	1.28	1.2789
5	222	1.21	1.2244
6	400	1.05	1.0604
7	331	0.97	0.9730
8	420	0.94	0.9485
9	422	0.86	0.8658

Tabelle 6.4: *Werte für den Gitterebenenabstand von TiN-Nanopartikeln.* $d_{hkl,exp}$ *bezeichnet die aus dem experimentellen Beugungsbild (Abb. 6.6) gewonnenen Werte. Der Fehler bei der Bestimmung der Ringposition beträgt ungefähr* $1\,\%$*. Die Referenzwerte* $d_{hkl,ref}$ *stammen aus [39].*

Die SAED-Untersuchungen bestätigen die Ergebnisse (Abb. 6.6). Sie wurden an dem TEM-Netzchen der Probe 1 nach mehreren Monaten der Lagerung an Luft durchgeführt. Das Ringmuster mit der Abfolge von zwei dicht zusammenliegenden und einem vereinzelten Ring ist typisch für ein flächenzentriertes Gitter. Die detailierte Auswertung der Beugungsringe ergab die Werte für den Gitterebenenabstand d_{hkl}, die in Tab. 6.4 aufgelistet sind. Man kann feststellen, dass alle $d_{hkl,exp}$ innerhalb der Fehlergrenzen (ca. $1\,\%$ Fehler bei der Bestimmung der Ringposition [54]) mit den Referenzwerten des Massivmaterials übereinstimmen. Die strukturellen Eigenschaften der Nanopartikel entsprechen damit denen des Festkörpers. Es ist außerdem herauszustellen, dass offenbar der Einfluss von Sauerstoff über mehrere Monate keine erkennbaren Auswirkungen auf sie gehabt hat.

Die chemische Zusammensetzung konnte sowohl als Mittelung über die gesamte Probe durch Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS, *secondary ion mass spectrometry*, Abb. 6.7) und durch Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (EELS, *electron energy loss spectroscopy*, Abb. 6.8) als auch für einzelne Teilchen durch energiegefiltertes TEM (EFTEM, *energy filtered TEM*) bestimmt werden.

Für die SIMS-Analyse wurde eine $98.7\,\text{nm}$ dicke, mit MgF_2-Schutzbedeckung versehene Nanopartikelschicht gefertigt. Detektiert wurden die Spezies Ti, N und O. Die Signale sind stark verrauscht, weshalb Mittelwerte berechnet wurden, die eine Auswertung ermöglichen sollen. Sie sind in der Abbildung als horizontale Linien eingezeichnet und dürfen nur als grobe Näherung verstanden werden. Die Zusammensetzung wurde durch Vergleich mit Referenzproben bekannter Stöchiometrie bestimmt und ergibt sich zu Ti ≈ 0.5, N ≈ 0.5 und O $\lesssim 0.01$. Obwohl diese Werte nur eine begrenzte Aussagekraft haben können, kann man dennoch deutlich erkennen, dass bei der Produktion sich (fast) stöchiometrische Partikel bilden, die insbesondere einen zu vernachlässigenden Anteil an Sauerstoff enthalten.

Das EELS-Spektrum weist neben den Peaks für Ti (L3-, L2- und L1-Kante) und N (K-Kante) einen signifikanten Anteil an Sauerstoff auf, der durch den K-Peak bei $532\,\text{eV}$ gekennzeichnet ist. Diese Untersuchungen wurden zusammen mit den SAED-Messungen an Probe 1 durchgeführt und der Sauerstoffanteil lässt sich auf teilweise Oxidation während der Lagerung an Luft zurückführen.

Abb. 6.9 zeigt die EFTEM-Aufnahmen, die ebenfalls an Probe 1 gemacht wurden. Ein Nachweis von Sauerstoff wurde nicht durchgeführt. Es ist klar anhand der Elementverteilungskarte von Titan zu erkennen, dass alle auf der Hellfeldaufnahme zu sehenden Partikel einen Titananteil aufweisen. Außerdem konnte Stickstoff nachgewiesen werden, der in jedem Partikel gleichmäßig verteilt ist. Das lässt darauf schließen, dass sich keine Oxidhülle bildet, die den Stickstoff verdrängt, sondern dass der bei den EELS-Messungen gefundene Sauerstoff sich gleichmäßig durch die Bildung eines Oxinitrids über ein Partikel verteilt. Um diese Vermutung allerdings zu verifizieren, bedürfte es einer Analyse der Sauerstoffverteilung, die zum Zeitpunkt der Untersuchung nicht auf dem Messplan stand.

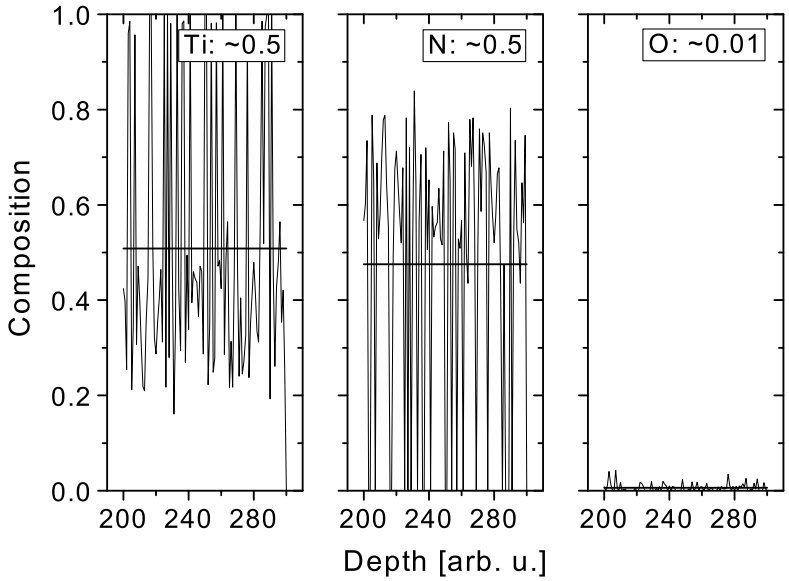


Abbildung 6.7: *Graphen der drei nachgewiesenen Spezies bei der SIMS-Analyse. Da die Signale stark verrauscht sind, wurden Mittelwerte abgeschätzt, die als waagerechte Linien eingezeichnet sind und der weiteren Auswertung dienen. Die Zusammensetzung konnte mit ihrer Hilfe zu Ti* ≈ 0.5*, N* ≈ 0.5 *und O* $\lesssim 0.01$ *bestimmt werden. Dank geht an R. Detemple, der sowohl die Messungen als auch deren Analyse durchgeführt hat.*

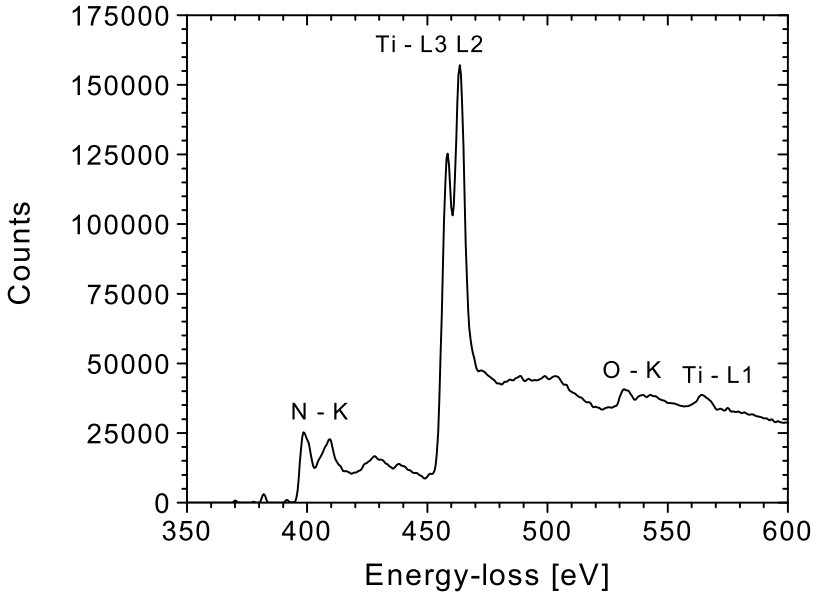
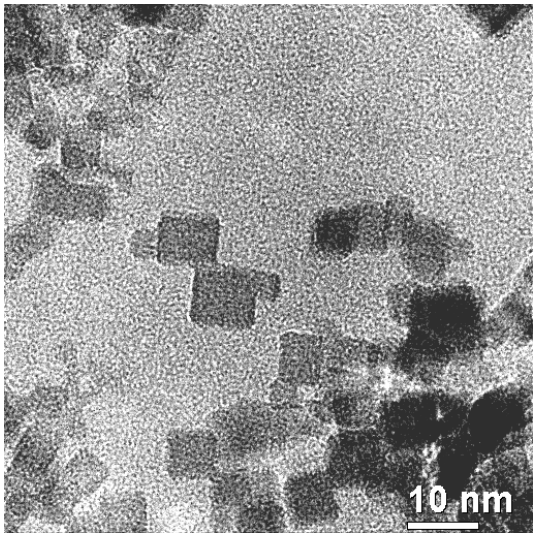
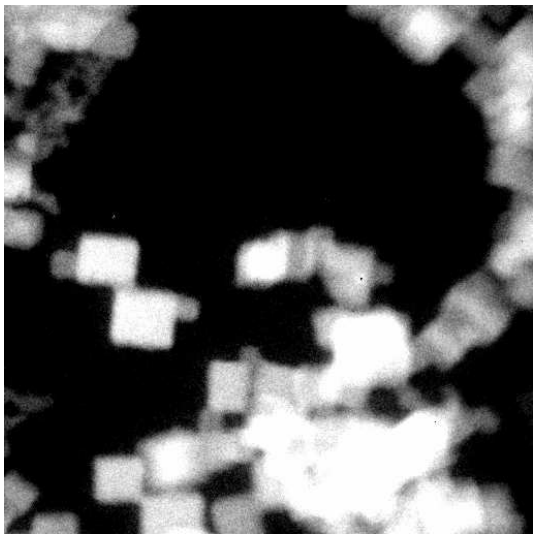


Abbildung 6.8: *Elektronenenergie-Verlustspektrum (EELS-Spektrum) von TiN-Nanopartikeln*

Hellfeldaufnahme:



Titankarte:



Stickstoffkarte:

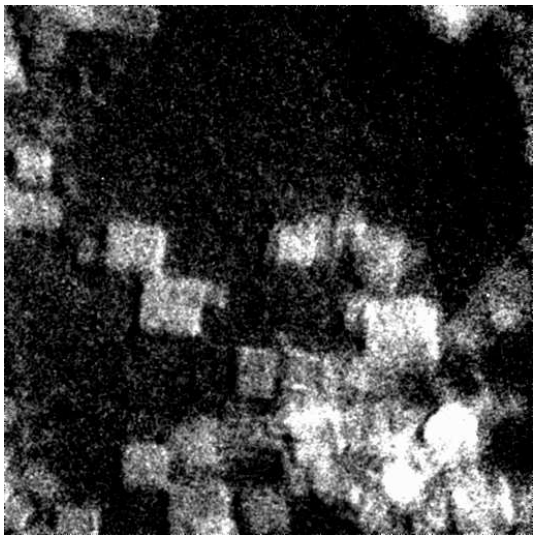


Abbildung 6.9: *EFTEM-Aufnahmen einzelner TiN-Nanopartikel der Probe 1 nach mehreren Monaten Lagerung an Luft. Der Nachweis von Sauerstoff wurde nicht durchgeführt.*

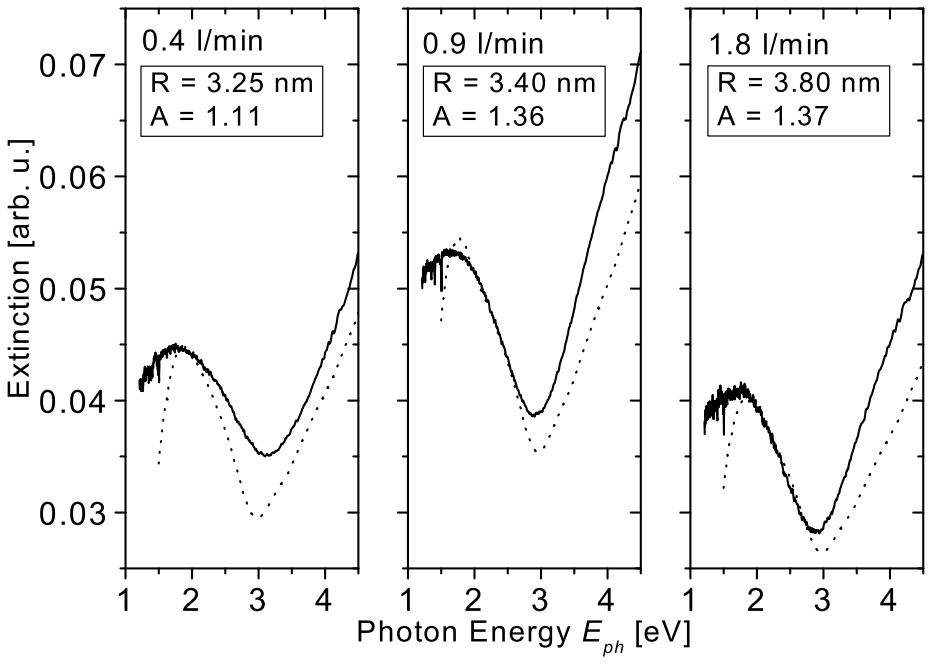


Abbildung 6.10: *Optische Extinktionsspektren von TiN-Nanopartikeln. Die durchgezogenen Kurven zeigen die experimentellen Daten. Die gestrichelten Kurven stellen Rechnungen nach der Mie-Theorie mit modifizierten dielektrischen Funktionen (A-Parameter, Kap. 4.3) dar. Sie wurden von Dr. A. Pinchuk angefertigt, dem an dieser Stelle dafür gedankt sei. Jedes Diagramm enthält den verwendeten Kondensationsgasfluss in l/min und die für die Simulation benutzten Werte für den Radius R und den A-Parameter.*

6.4 Optische Eigenschaften

6.4.1 Deponierte Partikel

Optische Spektroskopie wurde an den drei bereits in Kap. 6.3 diskutierten Proben 1-3 *in situ* durchgeführt. Ihre Probeneigenschaften können aus Tab. 6.2 entnommen werden. Die effektiven Massendicken wurden so gewählt, dass die Belegung in etwa einer Monolage entspricht. Zwar treten in diesem Fall elektromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Partikeln auf [35], aber dieses musste in Kauf genommen werden, um ein akzeptables Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Proben mit effektiven Massendicken, die deutlich unterhalb dieses Wertes lagen, ergaben keine eindeutig auswertbaren Signale. Als Substrat diente Suprasil 1-Quarzglas.

Abb. 6.10 zeigt die experimentellen Extinktionsspektren als durchgezogene Kurven (siehe auch Kap. 3.1). Bei allen drei ist eine ausgeprägte Plasmon-Polariton-Resonanz und ein steiler Interbandanstieg zu erkennen. Da es sich bei dem Peak um eine kollektive Anregung des Elektronensystems handelt, wird er am Besten durch eine Lorentzkurve der allgemeinen Form

$$E(\omega) = E_0 + 2\frac{D}{\pi}\frac{\hbar\Gamma}{4\hbar^2\left(\omega-\omega_{max}\right)^2+\left(\hbar\Gamma\right)^2}$$

beschrieben. E_0 und D sind Fitparameter, ω ist die Kreisfrequenz, ω_{max} die Resonanzkreisfrequenz und

Probe	Φ [l/min]	$\hbar\omega_{max}$ [eV]	$\Gamma/2$ [eV]
1	0.4	1.79 ± 0.01	1.21 ± 0.05
2	0.9	1.63 ± 0.01	1.05 ± 0.05
3	1.8	1.65 ± 0.01	0.95 ± 0.05

Tabelle 6.5: *Resonanzposition $\hbar\omega_{max}$ und -breite $\Gamma/2$ der Spektren aus Abb. 6.10.*

Γ die Kreisfrequenzbreite der Kurve. Die durch entsprechende Fits gewonnenen Daten sind in Tab. 6.5 präsentiert. Obwohl die Ordinate in Abb. 6.10 bei einem Wert der Extinktion von 0.025 beginnt, beziehen sich alle Daten auf den Wert 0.

Da die niederenergetische Flanke nicht vor $\hbar\omega = 0\,\text{eV}$ auf Null abfällt (Extrapolation) und damit die Angabe der vollen Breite falsche Werte liefern würde, wird konventionsgemäß die Breite der hochenergetischen Hälfte auf halber Höhe (HWHM, *half width at half maximum*) $\Gamma/2$ angegeben.

Die Position des Resonanzmaximums variiert zwischen $\hbar\omega_{max,1} = 1.79 \pm 0.01\,\text{eV}$ für die erste Probe und $\hbar\omega_{max,3} = 1.65 \pm 0.01\,\text{eV}$ für die dritte Probe. Dabei zeigt sich zwischen den ersten beiden Spektren eine deutliche Verschiebung von $\Delta\hbar\omega_{max} = 0.16 \pm 0.02\,\text{eV}$, wohingegen die Werte der Probe 2 und 3 innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen ($\hbar\omega_{max} \approx 1.64\,\text{eV}$). Die HWHM zeigt ähnliche Tendenzen. Sie nimmt von $\Gamma_1/2 = 1.21 \pm 0.05\,\text{eV}$ bis $\Gamma_3/2 = 0.95 \pm 0.05\,\text{eV}$ monoton ab.

Die in Abb. 6.10 eingezeichneten gestrichelten Kurven zeigen die Ergebnisse von Mie-Rechnungen. Für sie wurden die Partikel als monodispers und als Kugeln mit einem Radius von $R_i = \frac{1}{2}\langle L\rangle_i$, $i = 1, 2, 3$, angenommen (Werte für $\langle L\rangle$ siehe Tab. 6.3). Des Weiteren wurde die dielektrische Funktion des massiven TiN ([48] und Abb. 6.2) mit Hilfe der A-Parameter-Theorie (siehe Kap. 4.3) jeweils so modifiziert, dass die Rechnungen die gesamten experimentellen Spektren inklusive der Interbandkanten bestmöglich nachvollziehen. Die für diese Anpassung notwendigen Werte der Fermi-Geschwindigkeit $v_F = 1.39 \times 10^6$ m/s und der Dämpfungskonstante $\gamma_{bulk} = 0.75\,\text{eV}$ wurden aus [56] entnommen. Die in den Kästchen der Abb. 6.10 angegebenen Werte für R und A bezeichnen die jeweils verwendeten Radien und A-Parameter.

Man kann erkennen, dass die berechneten Peakmaxima in recht guter Übereinstimmung mit den Daten aus Tab. 6.5 sind. Die Abweichungen betragen $\Delta\hbar\omega \lesssim 0.2\,\text{eV}$. Die Breiten der Kurven sind bei allen Rechnungen allerdings zu schmal. Der Grund hierfür liegt in zusätzlichen Effekten, die in den gemessenen Spektren eine Rolle spielen, jedoch nicht in den Rechnungen berücksichtigt wurden oder werden konnten. Dies scheinen mindestens drei zu sein:

- Die Größenverteilungen aller drei Proben sind nicht mono- sondern polydispers. Die vorgenommene Vereinfachung vernachlässigt damit die Verbreiterung, die durch die unterschiedlichen Γ_i und die verschiedenen Resonanzlagen der unterschiedlich großen Partikel verursacht wird.

- Die Form der Teilchen weicht eindeutig von der der Kugel ab. Bei quaderförmigen Partikeln existieren spezielle Moden, die durch die Ecken und Kanten hervorgerufen werden [2]. Sie sind der Dipol-Oberflächen-Plasmon-Polariton-Resonanz überlagert und verbreitern damit das resultierende Spektrum.

- Die TEM-Bilder (Abb. 6.3) zeigen, dass die Nanopartikel auf den Proben dicht gepackt sind. Ihre Abstände sind innerhalb des Bereichs, in dem elektromagnetische Wechselwirkungen zwischen benachbarten Teilchen auftreten. Da die Partikel nicht koaleszieren, ist es im Prinzip möglich, die durch die dichte Packung auftretenden Auswirkungen auf die Breite und Position der Resonanz mit der um Aggregate erweiterten Generalisierten Mie-Theorie zu erfassen. Bei der Implementierung trifft man allerdings auf die Schwierigkeit, dass die Moden, die durch die *kubischen* Teilchen im

Aggregat angeregt werden, nicht bekannt sind. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit kein Versuch unternommen, dieses Problem mit der GMT zu modellieren.

Einen in seiner Größe nicht bekannten Einfluss hat die Wechselwirkung mit dem Substrat. Nach unveröffentlichten Berechnungen von A. Pinchuk trägt sie nur einen sehr geringen Anteil zur Dämpfung im Vergleich zu den drei genannten Effekten bei und kann daher vernachlässigt werden. Andererseits zeigen Experimente an Ag-Nanopartikeln [58] bei Deposition eine Verdopplung der Breite.

Bei den Interbandübergängen sind bei allen Proben starke Abweichungen zwischen Experiment und Theorie zu erkennen. Dies liegt hauptsächlich darin begründet, dass offenbar der Interbandanteil χ_{ib} der komplexen Suszeptibilität bei Nanopartikeln nicht – wie angenommen – unabhängig von der Partikelgröße ist, sondern mit R variiert. Da jedoch bisher keine Theorie bekannt ist, die diese Abhängigkeit berücksichtigt, kann der Fit im Bereich oberhalb von $\hbar\omega \approx 3\,\mathrm{eV}$ nicht verbessert werden.

6.4.2 Einfluss von Sauerstoff

Der Einfluss von Sauerstoff auf die TiN-Nanopartikel spielt insbesondere im Hinblick auf die Anwendbarkeit als Farbpigmente eine bedeutende Rolle, denn sie bestimmt u. a. die Langzeitstabilität von Filtern oder Lacken.

Für die optischen Untersuchungen wurde eine Nanopartikelschicht mit einer effektiven Massendicke von $d_{total} = 11.4\,\mathrm{nm}$ auf einen Suprasil 1-Träger mit einem Kondensationsgasfluss von $\Phi = 0.9\,\mathrm{l/min}$ (siehe auch Kap. 6.3) deponiert und anschließend *in situ* bei Raumtemperatur optisch charakterisiert. Die Oxidation wurde mit Hilfe von $99.9995\,\%$ig reinem Sauerstoff ausgelöst, der in die Messkammer eingelassen wurde. Der Oxidationsprozess wurde in unregelmäßigen Zeitabständen mit optischen Transmissionsmessungen beobachtet. In Abb. 6.11 ist von ihnen eine Auswahl gezeigt.

Schon kurz nach dem Einlass des Sauerstoffs sind die Auswirkungen auf das Spektrum deutlich zu erkennen. Nach $5\,\mathrm{min}$ hat die Extinktion des Peaks bereits wesentlich nachgelassen und ist um mehr als $1 \times 10^{-2}\,\mathrm{a.u.}$ gesunken. Dies ist genau die Hälfte der gesamten Abnahme innerhalb eines Tages. Die Position des Maximums hat sich zusätzlich von $\hbar\omega_{max}(0\,\mathrm{min}) \approx 1.66\,\mathrm{eV}$ auf $\hbar\omega_{max}(5\,\mathrm{min}) \approx 1.58\,\mathrm{eV}$ ins Rote verschoben und die Interbandkante ist merklich steiler geworden. An ihr ändert sich im weiteren Verlauf der Messung dann kaum noch etwas. Der Trend der Extinktionsabnahme und der Rotverschiebung des Mie-Peaks setzt sich dahingegen bis zur letzten Messung fort. Bereits nach $13\,\mathrm{min}$ ist die Extinktion mit ungefähr $2.7 \times 10^{-2}\,\mathrm{a.u.}$ auf fast $3/5$ abgesunken und das Maximum befindet sich bei $\hbar\omega_{max}(13\,\mathrm{min}) \approx 1.53\,\mathrm{eV}$. Am Ende der Messreihe nach einem Tag ist ein Peak nicht mehr bestimmbar und die Extintion bei $\hbar\omega \approx 1.5\,\mathrm{eV}$ ist auf die Hälfte gesunken.

Eine genaue Auswertung der optischen Spektren ergibt, dass die Verschiebung der Resonanz exponentiell von der Dauer der Sauerstoffeinwirkung abhängt. Abb. 6.12 zeigt eine halblogarithmische Auftragung der Peakposition gegen die Zeit. Die Daten wurden dabei so korrigiert, dass ein aus einem Exponential-Fit stammender konstanter Untergrund E_0 abgezogen wurde. Es ist ein linearer Verlauf von $E_{max} - E_0$ mit der Zeit abzulesen; nur der Messpunkt bei einer Einwirkdauer von $88\,\mathrm{min}$ weicht davon ab. Dies ist jedoch damit zu begründen, dass mit zunehmender Oxidation die Bestimmung der tatsächlichen Position des Maximums schwieriger wird. Berücksichtigt man den letzten Messpunkt nicht, erhält man für die Steigung der Geraden bzw. die „Geschwindigkeit der Resonanzverschiebung“ einen Wert von

$$\frac{\Delta(E_{max} - E_0)}{\Delta t} \approx -0.06\,\mathrm{eV/min}.$$

Aus den Spektren (Abb. 6.11) kann man ersehen, dass sich nach einem Tag die Nanopartikel fast vollständig in dielektrische Teilchen umgewandelt haben. Allerdings kann man aus den EELS-Messungen (Kap. 6.3, Abb. 6.8) entnehmen, dass sich die Teilchen auch nach langer Lagerung unter

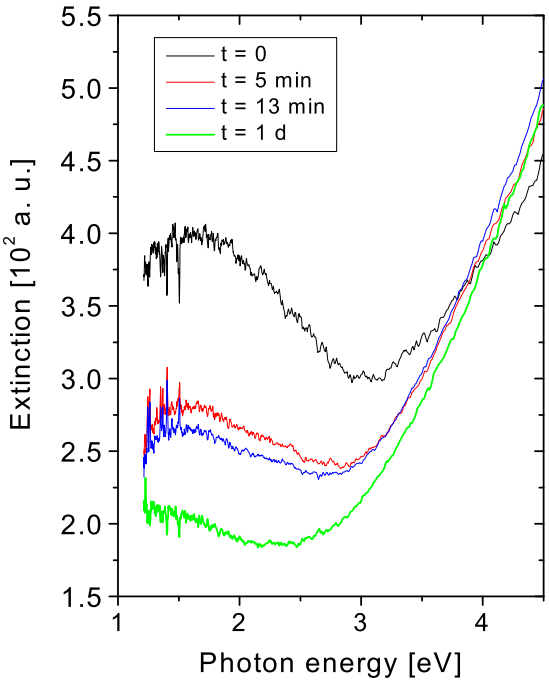


Abbildung 6.11: *Oxidation von deponierten TiN-Nanopartikeln. Gezeigt sind die Spektren des Ausgangszustands sowie jene nach* 5 *min,* 13 *min und* 1 *d. Die Begasung wurde mit* 99.9995 *%ig reinem Sauerstoff bei einem Druck von* 0.3 *mbar und bei Raumtemperatur in situ durchgeführt.*

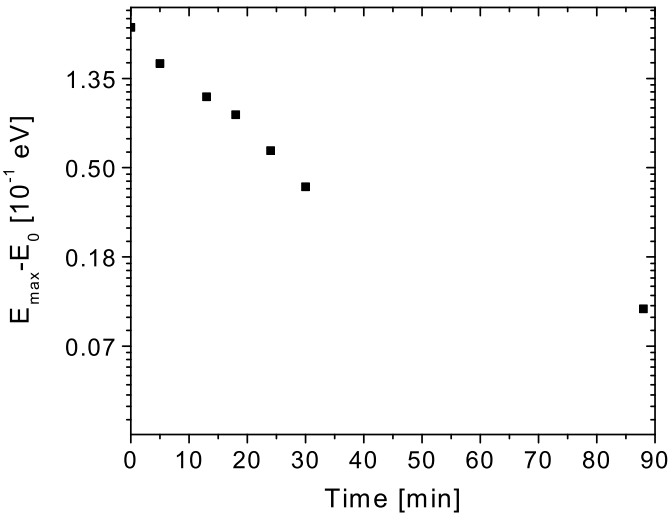


Abbildung 6.12: *Halblogarithmische Auftragung der Peakposition* E_{max} *in Abhängigkeit von der Dauer der Sauerstoffeinwirkung. Aufgetragen ist die korrigierte Peakposition* $E_{max} - E_0$ *(*E_0*: Offset). Der Fehler der Bestimmung von* E_{max} *liegt ungefähr zwischen* ± 0.1 *eV und* ± 0.2 *eV, wobei die Ungenauigkeit aufgrund des flachen Verlaufs des Maximum (siehe Abb. 6.11) für längere Einwirkzeiten zunimmt.*

Sauerstoffeinfluss nicht vollständig in ein Oxid umwandeln. Der Anteil von Stickstoff ist noch nach einigen Monaten deutlich nachweisbar. Daher liegt die Vermutung nahe, dass sich ein Oxinitrid der Form TiN_xO_y bildet, das langzeitstabil zu sein scheint.

Kapitel 7

Nanopartikel aus Zirkonnitrid

7.1 Materialeigenschaften

Phasendiagramm und Kristallstrukturen Für das System Zr–N (Zr: Zirkon, Nebengruppe IV, [Kr]4d^{2}5s^2; N: Stickstoff, Hauptgruppe V, [He]2s^{2}2p^3) existieren drei stabile Phasen (siehe Abb. 7.1 und Tab. 7.1). Bis zu einem Stickstoffanteil von ungefähr 20 at.% bei Raumtemperatur bzw. 25 at.% bei Temperaturen bis ca. $1985\,^\circ$C bildet sich αZr aus, das eine hcp-Struktur besitzt (Raumgruppe $P6_3/mmc$, Mg-Typ) [46, 60]. Oberhalb von $863\,^\circ$C und unterhalb von 4.4 at.% entsteht außerdem βZr, das in der bcc-Struktur kristallisiert (Raumgruppe $Im3m$, W-Typ) [46, 60]. Beides sind feste Lösungen von N im Zr-Gitter. Sie entstehen durch die Diffusion der Stickstoffatome auf die Zwischengitterplätze des Zirkongitters. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist dabei temperaturabhängig. Sie ist bei Raumtemperatur sehr gering, nimmt aber bei Temperaturen oberhalb von $1000\,^\circ$C stark zu und führt zur Bildung homogener fester Lösungen [60]. Die mit diesem Prozess verbundene Aufweitung des Zr-Gitters kann bis zu $3\,\%$ betragen [60].

Stabile Phase	N-Anteil [at.%]	Raumgruppe
αZr	$0-25$	$P6_3/mmc$
βZr	$0-4.4$	$Im3m$
ZrN	≥ 40	$Fm3m$

Tabelle 7.1: *Die Tabelle zeigt die drei stabilen Phasen des Zr–N-Systems. (aus [46])*

Die Bildung der ZrN-Phase setzt ab ungefähr 40 at.% bei $1985\,^\circ$C bzw. 45 at.% bei Raumtemperatur ein. Ihre Gitterstruktur entspricht dem NaCl-Typ (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) mit einer Gitterkonstanten von $a \approx 4.59$ Å [60]. Die Bindung hat für Zusammensetzungen $Zr_1N_{\leq 1}$ einen metallischen Charakter [60, 61, 62], obwohl auch kovalente Eigenschaften nachgewiesen wurden [59].

Neben diesen drei stabilen Phasen wird in der Literatur von einer weiteren, überstöchiometrischen Phase berichtet, die die Zusammensetzung Zr_3N_4 hat. Sie weist eine Bandlücke von $\Delta E_{gab} \gtrsim 2.2\,$eV auf, ist halbleitend bis isolierend und optisch transparent [59, 61, 63].

Physikalische und chemische Eigenschaften Aufgrund der metallischen Eigenschaften der Bindung ist Zirkonnitrid ein guter Leiter mit einer Leitfähigkeit, die in der Größenordnung von gewöhnlichen Metallen liegt. Der spezifische Widerstand beträgt bei Raumtemperatur $\rho = 1.36 \times 10^{-7}\,\Omega$m und liegt damit nur knapp oberhalb dessen von Eisen ($\rho = 9.98 \times 10^{-8}\,\Omega$m). Bei Temperaturen unterhalb von $T = 9.45\,$K zeigt sich supraleitendes Verhalten.

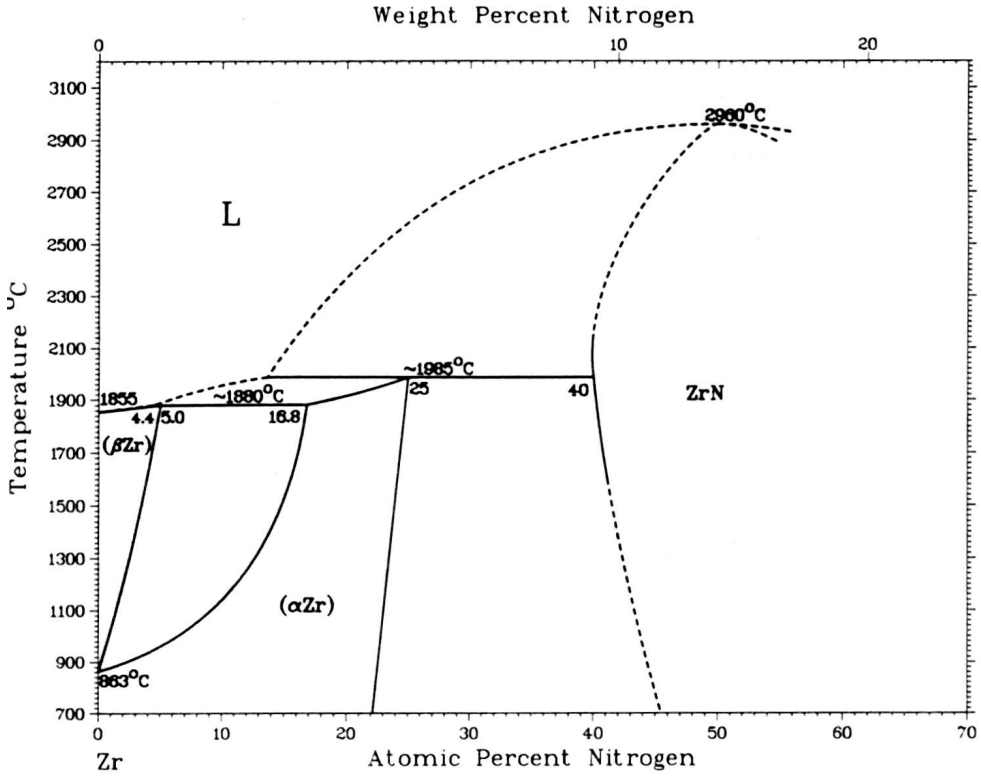


Abbildung 7.1: *Phasendiagramm des Systems Zr–N (aus [46])*

Wie auch aus dem Phasendiagramm entnommen werden kann, geht ZrN erst bei sehr hohen Temperaturen in den flüssigen Zustand über. Der Schmelzpunkt wird mit $T_m = 2960\,^\circ\mathrm{C}$ angegeben, der Siedepunkt ist dagegen nicht bekannt [41]. Selbst bei Temperaturen kurz unterhalb von T_m ist der Dampfdruck relativ gering. Bei $T \geq 500\,^\circ\mathrm{C}$ oder in feuchter Atmosphäre bei Raumtemperatur setzt Dissoziation ein, bei der N_2 bzw. NH_3 abgegeben werden [60].

Zirkonnitrid ist sehr hart, aber spröde, und hat mit 8 bis 9 ähnliche Mohs-Härtewerte wie TiN oder auch Diamant (siehe Kap. 6.1). Seine Dichte beträgt $\varrho_{ZrN} = 7.09\,\mathrm{g/cm^3}$ [41].

Optische Eigenschaften Genauso wie auch TiN zeigt massives ZrN Drude-ähnliches Verhalten in der dielektrischen Funktion (Abb. 7.2). Der Verlauf von $\varepsilon_1(\omega)$ und $\varepsilon_2(\omega)$ ist dem von Gold ähnlich. Daher rührt auch die glänzend goldene Farbe des stöchiometrischen Massivmaterials. Sie ändert sich bei nichtstöchiometrischen Verbindungen, ist sehr sensible in Bezug auf den Stickstoffinhalt und kann zwischen Silber, Gold, Braun und Grau variieren [60, 65]. Aus diesem Grund kann die Farbe auch als Indikator für die Zusammensetzung des Nitrids verwendet werden.

Aufgrund der Form der dielektrischen Funktion sowie der Beziehung aus Gl. 4.36 ist zu erwarten, dass bei ZrN-Partikeln abhängig vom Einbettmedium eine Oberflächen-Plasmon-Polariton-Resonanz unterhalb von $\hbar\omega \approx 3\,\mathrm{eV}$ in den optischen Spektren auftreten muss.

Einfluss von Sauerstoff Wie auch Titannitrid oder andere Übergangsmetallnitride stellt Zirkonnitrid eine Diffusionssperre (z. B. für Silizium) dar und widersteht als Massivmaterial in hohem Maße der Oxidation [66], was ein zusätzlicher Grund für seinen verbreiteten Einsatz in der Mikroelektronik ist. Bei seiner Bildung tritt Oxidation allerdings als Konkurrenzprozess auf und ist insbesondere bei niedrigen Temperaturen ($\lesssim 400\,^\circ\mathrm{C}$) sogar gegenüber der Nitridbildung im Vorteil, da Sauerstoff unter gleichen

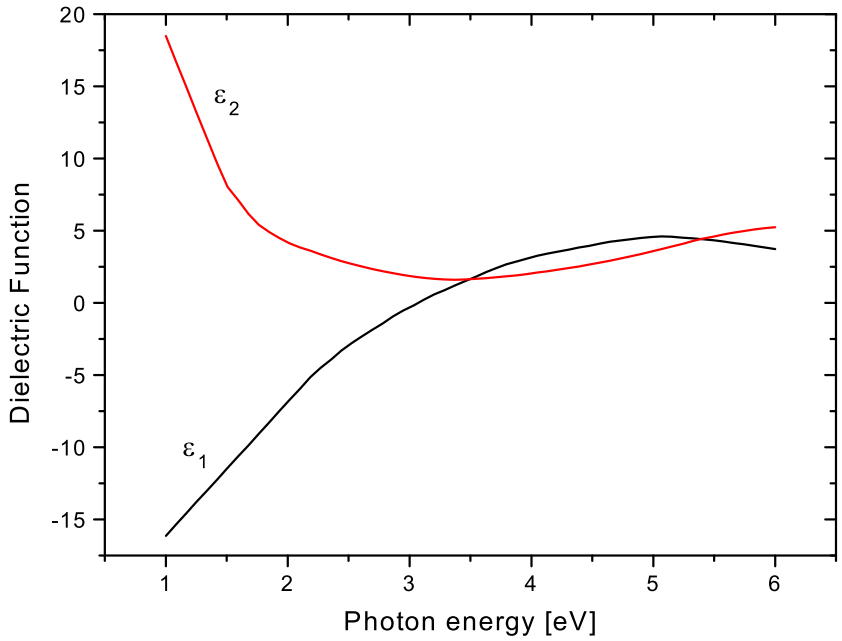


Abbildung 7.2: *Dielektrische Funktion von ZrN gemessen an einer* $480\,$*nm dicken Schicht. Die Daten für* $\varepsilon_1(\omega)$ *und* $\varepsilon_2(\omega)$ *sind aus [64] entnommen, interpoliert und im Bereich von* $1\,$*eV bis* $2\,$*eV extrapoliert.*

Bedingungen tiefer und in höherer Konzentration in das Zr-Gitter eindringen kann [66]. Dort bildet er bis zu einem Anteil von $28.6\,$at.% eine von sieben möglichen festen Lösungen. Befindet sich die O_2-Konzentration oberhalb dieser Grenze, bildet sich eine ZrO_{2-x}-Verbindung aus [46].

Eignung als Farbpigment Insbesondere wegen der optischen Eigenschaften, die denen von Gold ähnlich sind, scheint ZrN gut als Farbpigment geeignet zu sein. Aufgrund der Mie-Resonanz, die bei $\hbar\omega \approx 3.0\,$eV auftreten sollte, ist eine Farbe mit hohem Rotanteil zu erwarten. Dies dürfte für die Industrie von besonderem Interesse sein, da rote Farbpigmente auf anorganischer Basis selten sind. Ein Problem für die Anwendung als Farbpigment könnte allerdings die mögliche Oxidation der Partikel bei Raumtemperatur bedeuten.

7.2 Probenpräparation

Die Präparation der ZrN-Nanopartikel lief unter ähnlichen Bedingungen ab, wie bereits in Kap. 6.2 für TiN geschildert. Die aus Zirkonnitridpulver ($99.5\,$%ige Reinheit, Hf-Inhalt $< 3\,$%, Alfa Aesar) gepressten Tabletten (siehe Kap. 6.2 für nähere Einzelheiten) wurde in den ersten Experimenten mit einer mittleren Laser-Ausgangsleistung von $290\,$W und einer mittleren Ausgangsenergie von $3.6\,$J bei einer Pulsdauer von $2\,$ms und einer Wiederholfrequenz von $80\,$Hz hergestellt. Da zu einem späteren Zeitpunkt sowohl die Leistung als auch die Energie durch einen Defekt des Lasers diese Werte nicht mehr erreichen konnte, wurden die folgenden Versuche mit $200\,$W und $2.5\,$J durchgeführt. Die Proben werden im Folgenden entsprechend gekennzeichnet. Als Kondensations- und Prozessgas diente hochreines

Probe	Φ [l/min]	d_{total} [nm]
1	0.4	7.9
2	0.9	10.8
3	1.8	7.5
4*	0.9	29.4

Tabelle 7.2: *Daten der zur Charakterisierung genutzten ZrN-Nanopartikelproben. Φ bezeichnet den Kondensationsgasfluss bei der Herstellung und d_{total} die effektive Massendicke der deponierten Nanopartikelmaterie. Der Stern (*) kennzeichnet die Probe, die mit einer hohen Laserenergie hergestellt wurde (siehe Kap. 7.2).*

Stickstoffgas (99.99990 %, Air Products), um die Oxidation so gering wie möglich zu halten und die Einhaltung der Stöchiometrie zu gewährleisten.

7.3 Charakterisierung

Untersuchungen wurden an drei Probentypen durchgeführt, die mit verschiedenen Kondensationsgasflüssen hergestellt wurden. In Tab. 7.2 sind vier dieser Proben aufgeführt. Sie wurden elektronenmikroskopisch – am Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie der RWTH Aachen durch Dr. Th. E. Weirich –, optisch (1-3) und mit Hilfe von SIMS (4) untersucht, um eine umfassende Charakterisierung der Nanopartikel zu erhalten.

Abbildung 7.3 zeigt eine typische TEM-Übersichtsaufnahme (hier: Probe 3). Die ZrN-Nanopartikel sind dicht gepackt und bilden Aggregate, in denen eindeutig Koaleszenz zu beobachten ist. Fast alle Teilchen zeigen eine runde oder ellipsoidale Form, die sich gut mit dem überwiegend metallischen Charakter der Bindung verträgt. Daneben konnten aber auch an einigen Stellen auf den TEM-Netzchen quaderförmige, fast kubische Partikel nachgewiesen werden (Abb. 7.4). Sie konnten offenbar aufgrund der ionischen und kovalenten Anteile der Bindung entstehen. Auffallend ist, dass diese Partikel sämtlich einen Durchmesser von mehr als 10 nm besitzen. Sie sind damit wesentlich größer als ein durchschnittliches Teilchen (siehe unten). Dies scheint darauf hinzuweisen, dass die Quaderform erst ab einer gewissen Größe gebildet werden kann. Genauere Analysen dieses Phänomens wurden im Rahmen dieser Arbeit aber nicht durchgeführt.

Die Auswertung der TEM-Hellfeldaufnahmen ergab für die drei Probentypen die in Abb. 7.5 dargestellten Größenverteilungen mit den in Tab. 7.3 aufgelisteten statistischen Daten. Sie zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen Kondensationsgasfluss und Teilchengröße. Der mittlere Teilchendurchmesser beträgt $\langle 2R \rangle = 5.5 \pm 0.1$ nm bei $\Phi_1 = 0.4$ l/min (Probe 1) und erhöht sich auf $\langle 2R \rangle = 6.5 \pm 0.1$ nm bei $\Phi_3 = 1.8$ l/min (Probe 3). Das Volumen nimmt dabei genauso wie bei den TiN-Partikeln (siehe Kap. 6.3) um einen Faktor von ungefähr 1.6 zu. Die Breiten der Verteilungen sind einigermaßen schmal, woraus die relativ kleinen Standardabweichungen von $\sigma_1 = 1.3$ nm und $\sigma_{2,3} = 1.1$ nm resultieren.

Mit Hilfe zusätzlicher TEM-Untersuchungen konnte eindeutig festgestellt werden, dass sich kristalline Partikel bilden. Abb. 7.6 zeigt eine typische hochauflösende Hellfeldaufnahme (HRTEM, *high resolution TEM*), die deutlich die einzelnen Gitterebenen in den Teilchen darstellt. Die Struktur und die Zusammensetzung des Gitters konnte mit SAED aufgeklärt werden. Abb. 7.7 zeigt ein für die Proben typisches Beugungsbild. Die aus ihm extrahierten Werte sind in Tab. 7.4 aufgelistet. Aus dem Ringmuster konnten insgesamt drei verschiedene Phasen identifiziert werden: ZrN (fcc), ZrO (fcc) und ZrO_2 (tetragonal). Der hohe Anteil von Oxid ist darauf begründet, dass die TEM-Netzchen an Luft zur Untersuchung transportiert werden mussten und zusätzlich für kurze Zeit in einem Exsikkator gelagert wurden, bis sie

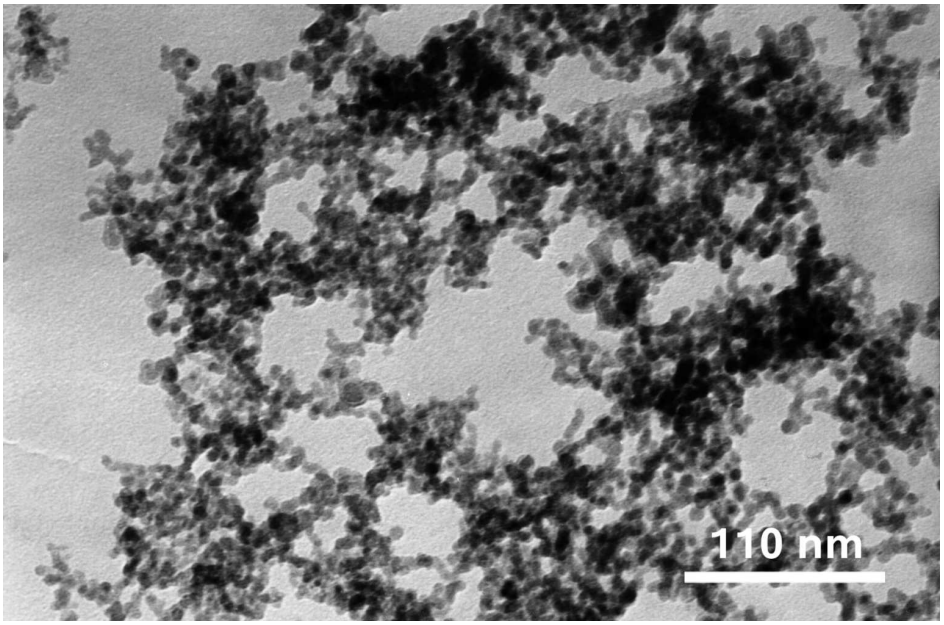


Abbildung 7.3: *TEM-Aufnahme von ZrN-Nanopartikeln, die mit einem Fluss von $\Phi = 1.8\,l/min$ (Probe 3) hergestellt wurden. Die Partikel sind dicht gepackt und Koaleszenz kann eindeutig beobachtet werden.*

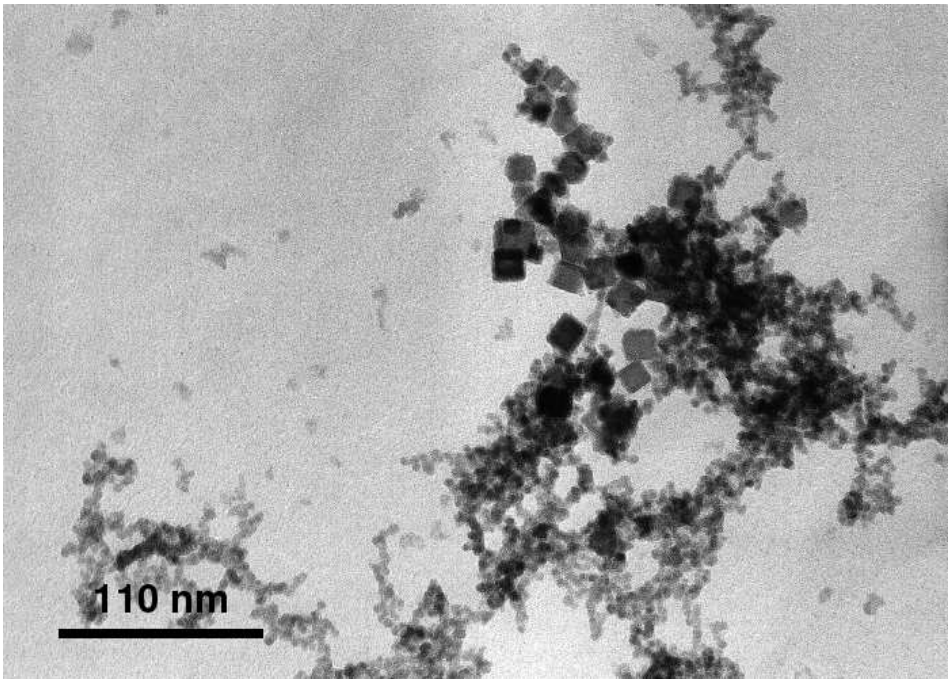


Abbildung 7.4: *Die Abbildung zeigt den Sonderfall der quaderförmigen ZrN-Nanopartikel.*

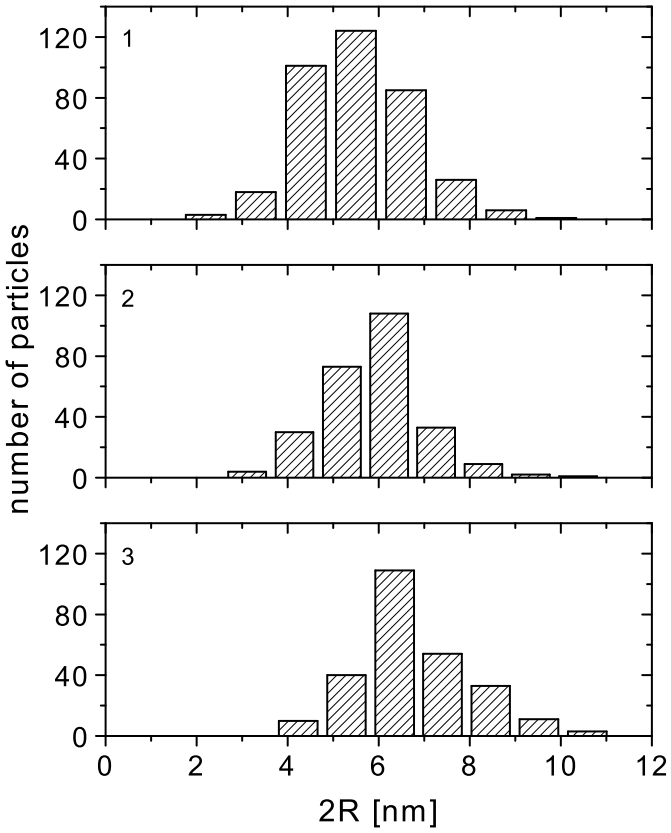


Abbildung 7.5: *Teilchengrößenverteilungen der mit Stickstoffflüssen von (1)* $0.4\,l/min$*, (2)* $0.9\,l/min$ *und (3)* $1.8\,l/min$ *hergestellten Proben.* R *bezeichnet den Partikelradius.*

Probe	$\langle 2R \rangle$ [nm]	σ [nm]	$\Delta(2R)$ [nm]
1	5.5	1.3	0.1
2	6.0	1.1	0.1
3	6.5	1.1	0.1

Tabelle 7.3: *Daten der Größenverteilungen aus Abb. 7.5.* $\langle 2R \rangle$ *bezeichnet den mittleren Durchmesser,* σ *die Standardabweichung und* $\Delta(2R)$ *den Fehler des Mittelwerts. Alle Werte wurden wegen der Genauigkeit der Messungen auf die erste Dezimale gerundet.*

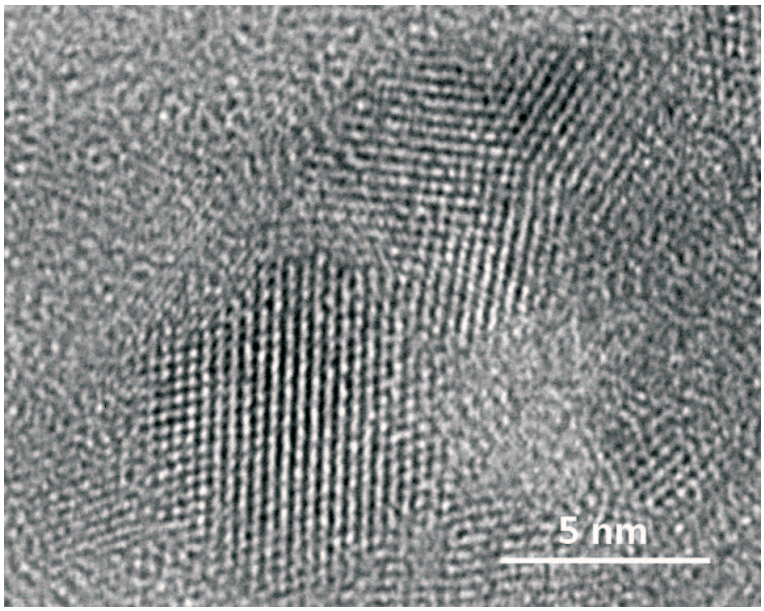


Abbildung 7.6: *Hochaufgelöste TEM-Aufnahme von ZrN-Nanopartikeln, die mit einem Kondensationsgasfluss von $\Phi = 0.4\,l$/min hergestellt wurden. Die Gitterebenen in den einzelnen Teilchen sind klar zu erkennen. Außerdem zeigt die Aufnahme die ellipsoidale Form der Partikel.*

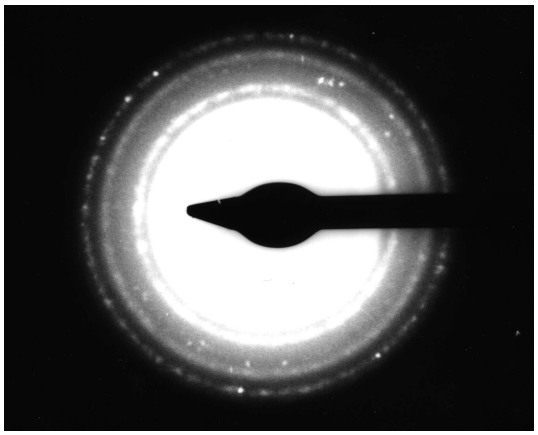


Abbildung 7.7: *Repräsentative Beugungsaufnahme (SAED) an ZrN-Nanopartikeln*

Ring	$d_{hkl,exp}$	$d_{hkl,ref}$	hkl	Spezies
1	2.67	2.6429	111	ZrN
		2.667	111	ZrO
2	2.30	2.2890	200	ZrN
		2.31	200	ZrO
3	1.82	1.820	200	ZrO_2
4	1.63	1.6186	220	ZrN
		1.633	220	ZrO

Tabelle 7.4: *Beugungsdaten von ZrN-Nanopartikeln, die aus dem Ringmuster der Abb. 7.7 gewonnen wurden. Die Werte für $d_{hkl,exp}$ sind mit einem Fehler von 1-2 % behaftet [68]. Die Referenzdaten stammen aus [69]-[71].*

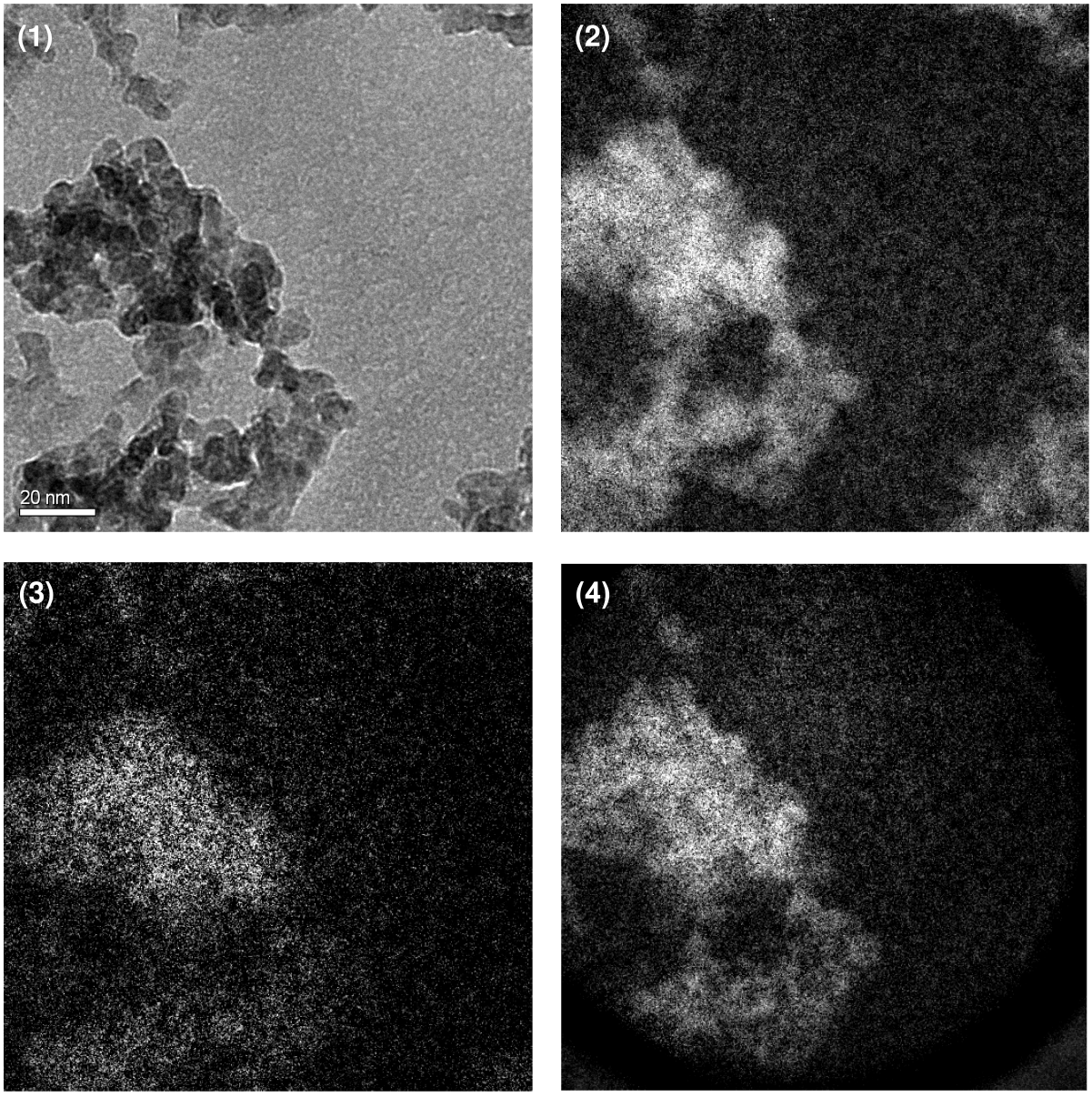


Abbildung 7.8: *EFTEM-Untersuchungen von ZrN-Nanopartikeln. Die einzelnen Bilder zeigen das Folgende: (1) Hellfeldaufnahme, (2) Zr-Elementverteilungskarte, (3) N-Elementverteilungskarte, (4) O-Elementverteilungskarte. Die Probe befand sich vor der Untersuchung an Luft, was den hohen Anteil an Sauerstoff erklärt.*

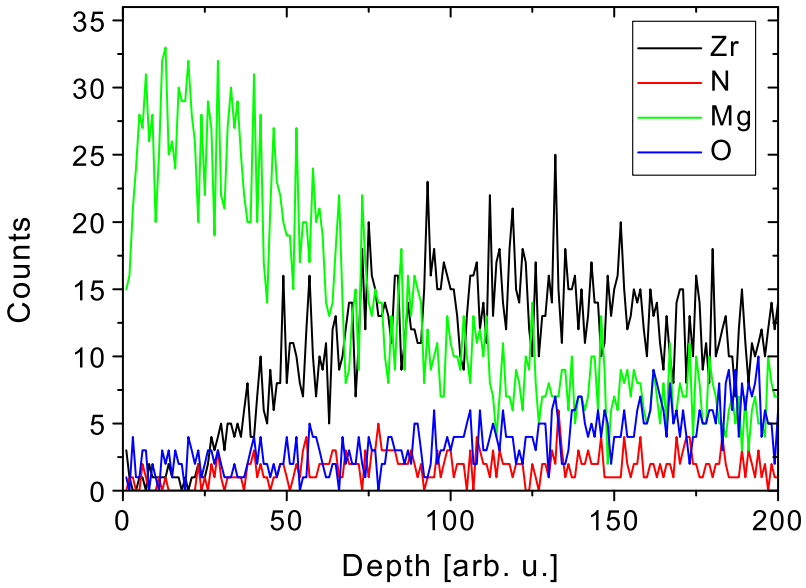


Abbildung 7.9: *SIMS-Analyse einer ZrN-Nanopartikelschicht: Nachgewiesen wurde das Auftreten des häufigsten Isotops des jeweiligen Elements in Abhängigkeit von der Sputtertiefe. Die Graphen spiegeln die MgF_2-Schutzschicht und die darunterliegenden ZrN-Nanopartikel wider. Alle Signale zeigen statistisches Rauschen, das durch Rauhigkeiten und bevorzugtes Sputtern einer bestimmten Spezies hervorgerufen wird. Die chemische Zusammensetzung der Partikel wurde aus diesen Daten durch Vergleich mit Messungen an Referenzproben bekannter Stöchiometrie ermittelt (siehe Text). Dank geht an R. Detemple, der die SIMS-Analyse durchgeführt und ausgewertet hat.*

untersucht werden konnten. Da die Reflexe des Zirkondioxids (Ring 3) recht diffus sind, kann man davon ausgehen, dass es sich hierbei um ein Zersetzungsprodukt handelt. Die ZrO-Phase besitzt hingegen schärfere Reflexe und ist deshalb aller Wahrscheinlichkeit nach schon bei der Herstellung zusammen mit dem ZrN entstanden [67]. Das bedeutet, dass bei der Herstellung die Zirkonatome im Plasma vorzugsweise mit dem Restsauerstoff im Kondensationsgas reagieren und nur dann mit Stickstoff eine Bindung eingehen, wenn kein Sauerstoff vorhanden ist.

Ein großes Problem bei den Ringmustern ist, dass die Reflexe von ZrN und ZrO sich jeweils ungefähr bei den selben Radien befinden. Um nachzuweisen, dass die Partikel nicht vollständig aus Oxidverbindungen bestehen, wurden EFTEM-Untersuchungen der Partikel durchgeführt. In Abb. 7.8 (1)-(4) sind die erzielten Ergebnisse dargestellt. Das erste Bild zeigt eine Hellfeldaufnahme der untersuchten Probenstelle und die folgenden drei jeweils den Nachweis der verschiedenen Spezies Zr (2), N (3) und O (4). Neben dem erwartungsgemäß vorhandenen Zirkon zeigen die Bilder (3) und (4), dass sich neben Stickstoff auch Sauerstoff mit einem nennenswerten Anteil in der Probe befindet. Aufgrund der SAED-Untersuchungen ist davon auszugehen, dass der O_2-Gehalt im Gitter lokal oberhalb von 28.6 at.% liegt und damit nicht nur feste Lösungen, sondern auch kovalente ZrO_{2-x}-Verbindungen gebildet wurden.

In situ präparierte und gegen Sauerstoffeinwirkungen durch eine Deckschicht geschützte Partikel enthalten nur einen geringen Sauerstoffanteil. Dies zeigen SIMS-Messungen an einer Nanopartikelschicht mit einer effektiven Massendicke von 29.4 nm, die auf einen normalen $2\,\mathrm{cm}\times 2\,\mathrm{cm}$ großen Glasträger

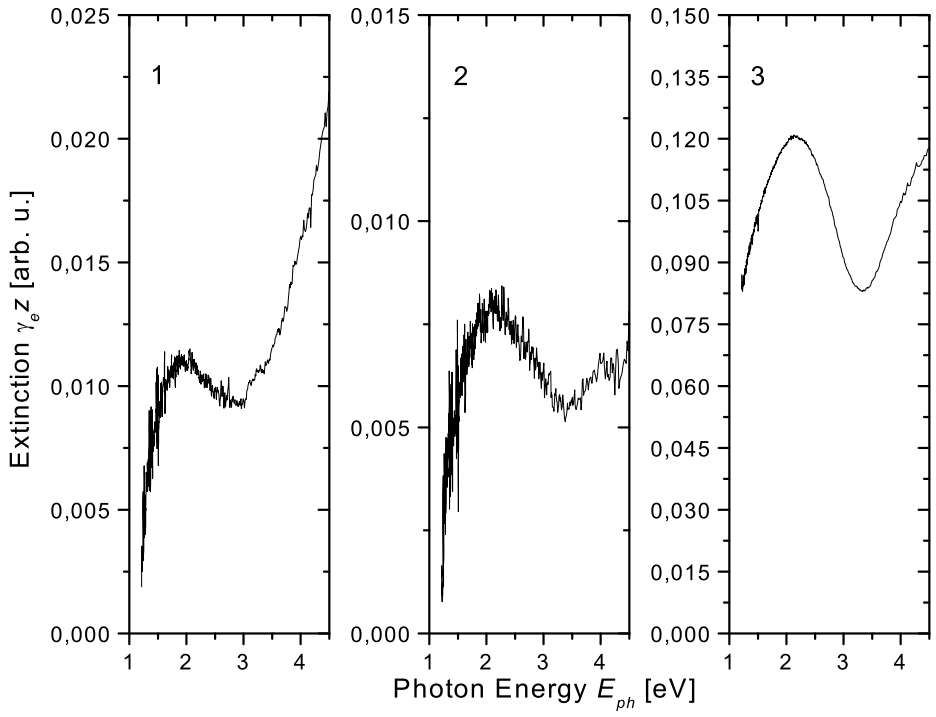


Abbildung 7.10: *In situ aufgenommene UV-VIS-Spektren von ZrN-Nanopartikeln. Die entsprechenden Proben wurden mit Stickstoffflüssen von (1)* $\Phi_1 = 0.4\,l/min$*, (2)* $\Phi_2 = 0.9\,l/min$ *und (3)* $\Phi_3 = 1.8\,l/min$ *hergestellt. Die verschiedenen Skalen der* y*-Achse sind zu beachten.*

deponiert wurde und mit einer Schutzschicht aus MgF_2 bedeckt war. Abb. 7.9 zeigt die entsprechenden Daten. Die chemische Zusammensetzung wurde unter Vernachlässigung des Sauerstoffgehalts durch Vergleich mit einer ZrN-Referenzprobe bekannter Stöchiometrie auf $Zr_{43}N_{57}$ bestimmt. Die relative Sauerstoffkonzentration konnte wegen eines fehlenden ZrNO-Kalibrierungsobjekts nicht festgestellt werden, ist aber gering.

7.4 Optische Eigenschaften

7.4.1 Deponierte Partikel

Die optischen Eigenschaften von ZrN-Nanopartikeln wurden in Abhängigkeit von der Teilchengröße an den auf Suprasil 1-Quarzglas deponierten Probenflecken 1-3 aus Kap. 7.3, Tab. 7.2 vorgenommen. Die entsprechenden *in situ*[1] aufgenommenen optischen Spektren sind in Abb. 7.10 dargestellt. Eindeutig ist jeweils der Peak im sichtbaren Bereich und die einsetzende Interbandkante zu erkennen. Eine eingehende Analyse der Spektren ergibt folgende Ergebnisse:

Spektrum 1: Das Spektrum kann unter Annahme reiner ZrN-Nanopartikel weder durch normale Mie- noch durch GMT-Rechnungen beschrieben werden. Auch die Berücksichtigung zusätzlicher

[1] Vakuum $\lesssim 10^{-6}$ mbar

Dämpfung durch $A \neq 0$ ($v_F = 2.4 \times 10^5$ m/s [72], $\omega_p = 7.3$ eV [73] und $\gamma_{bulk} = 0.53$ eV [73]) zeigt dabei keinen wesentlichen Erfolg. Die in Abb. 7.11 dargestellten Kurven zeigen die Resultate der Rechnungen.

Die dielektrische Funktion für ZrN wurde aus [64] entnommen. Ihr wurde bei den entsprechenden Simulationen eine zusätzliche Dämpfung mit $A = 1$ auferlegt. Dieser Wert wurde willkürlich gewählt, da weder größere noch kleinere A-Parameter eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten insbesondere im Bereich der Interbandübergänge ergeben. Eine einheitliche umgebende Matrix wurde mit einer konstanten effektiven dielektrischen Funktion von $\varepsilon_m = 1.25$ angenommen. Der Grund hierfür liegt darin, dass so sowohl der Einfluss des Vakuums mit $\varepsilon_m = 1.0$ als auch der des Quarzglassubstrats mit $\varepsilon_m = 1.5$ in grober Näherung berücksichtigt werden kann [2].

Die Teilchengrößenverteilungen entsprechend der Tab. 7.3 sind nur in den Mie-Rechnungen enthalten, da die Implementation der Generalisierten Mie-Theorie ihre Eingabe nicht vorsieht. Hier wurde anstelle dessen nur der mittlere Teilchenradius $\langle R \rangle$ verwendet.

Die Basis für die Rechnungen nach der Generalisierten Mie-Theorie bildet ein Aggregat aus sechzehn sich fast berührenden, willkürlich angeordneten Kugeln gleicher Größe (Abb. 7.12). Die Spektren enthalten Beiträge bis zur zweiten Multipolordnung.

Die den Simulationen zugrunde liegenden Parameter sind in Tab. 7.5 aufgelistet.

Die drei gerechneten Kurven (Abb. 7.11) wurden in der Höhe aneinander angepasst. Sowohl die Mie-Rechnung mit A-Parameter als auch die GMT-Kurve ist gegenüber der einfachen Mie-Rechnung verbreitert und das Höhe-zu-Breite-Verhältnis ist kleiner. Allerdings unterschieden sich beide Kurven kaum voneinander, was darauf hinweist, dass die Kopplung zwischen den Partikeln hier fast keine Auswirkung zeigt. Die Peak-Position stimmt bei allen drei Spektren in etwa überein und liegt bei $\hbar\omega_{max}^{calc} \approx 2.6$ eV. Sie gibt jedoch in keiner Weise die experimentelle Situation wieder, in der sich die Resonanz bei $\hbar\omega_{max} \approx 1.8$ eV befindet. Auch wird die bei ca. 3 eV einsetzende Absorptionsflanke in der Rechnung nicht nachvollzogen. Das führt zu dem Schluss, dass das experimentelle Spektrum nur durch Berücksichtigung zusätzlicher, vermutlich chemischer Effekte beschrieben werden kann.

Eine akzeptable Übereinstimmung der Rechnungen mit dem Experiment erhält man, wenn die teilweise Oxidation der Teilchen zugelassen wird. Der Sauerstoff hierfür stammt vermutlich aus dem Restgas, das während der Produktion mit einem Druck von $\lesssim O(10^{-4}\,\text{mbar})$ und bei der anschließenden Lagerung von $\lesssim O(10^{-6}\,\text{mbar})$ in der Messkammer vorhanden war. Der Sauerstoffanteil von $\sim 10^{-4}$ % reicht offenbar aus, um zumindest in geringem Maße eine Umwandlung des ZrN in ZrN_xO_{1-x} zu bewirken.

Es sei angenommen, dass ein Teil der Partikel, vornehmlich diejenigen mit geringem Radius, durch den Sauerstoff vollständig in Zirkonoxinitrid umgewandelt werden. Der andere bilde ZrN/ZrN_xO_{1-x}-Kern-Hülle-Teilchen. Dann kann man davon ausgehen, dass sich die Extinktion der beiden Spezies additiv zusammensetzt und

$$E_{ges} = E_{cs} + E_{ZrN_xO_{1-x}}$$

gilt. Dabei bezeichnet E_{cs} die Extinktion der Kern-Hülle-Teilchen (*core-shell particle*) und $E_{ZrN_xO_{1-x}}$ diejenige der Oxinitridpartikel.

Berechnet man unter Zuhilfenahme der GMT die Extinktionsquerschnitte für Hüllenteilchen ($R_{Kern} = 1.75$ nm, $d_{Huelle} = 1$ nm) und Oxinitridteilchen ($R = 2.75$ nm, N/O = 1, aus [75]) und addiert diese mit geeigneten Vorfaktoren, dann erhält man die in Abb. 7.13 dargestellte Kurve

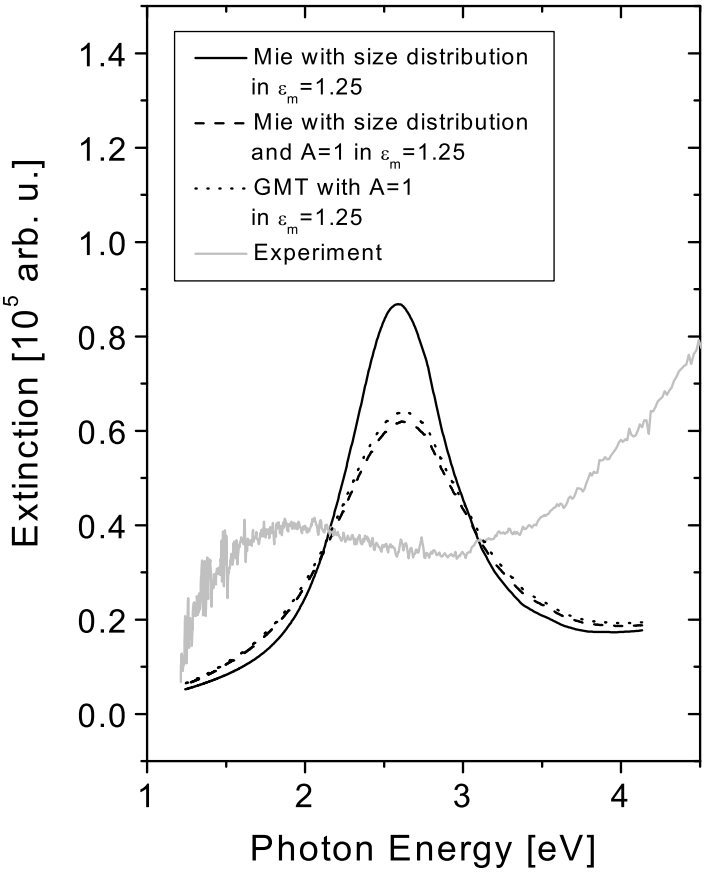


Abbildung 7.11: *Simulationen des 1. Spektrums. Es wurde angenommen, dass die Partikel vollständig aus ZrN bestehen (dielektrische Funktion aus [64]) und in einer Matrix mit effektivem Brechungsindex von $\varepsilon_m = 1.25$ eingebettet sind. Die Kurven wurden in der Höhe aneinander angepasst.*

Rechnung	Größenverteilung	A	Partikel	Medium
Mie	$\langle R \rangle = 2.75\,\text{nm}$	—	$\varepsilon_{ZrN}(\omega)$	$\varepsilon_m = 1.25$
	$R_{min} = 1.00\,\text{nm}$			
	$R_{max} = 5.00\,\text{nm}$			
	$\sigma = 0.70\,\text{nm}$			
Mie mit Dämpfung	$\langle R \rangle = 2.75\,\text{nm}$	1	$\varepsilon_{ZrN}(\omega)$	$\varepsilon_m = 1.25$
	$R_{min} = 1.00\,\text{nm}$			
	$R_{max} = 5.00\,\text{nm}$			
	$\sigma = 0.70\,\text{nm}$			
GMT mit Dämpfung	$\langle R \rangle = 2.75\,\text{nm}$	1	$\varepsilon_{ZrN}(\omega)$	$\varepsilon_m = 1.25$

Tabelle 7.5: *Simulationsparameter der Rechnungen in Abb. 7.11. Die dielektrische Funktion für ZrN wurde aus [64] entnommen.*

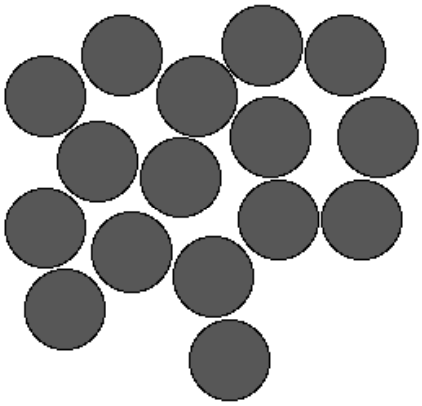


Abbildung 7.12: *Das für die Rechnungen nach der Generalisierten Mie-Theorie verwendete Aggregat aus sechzehn sich fast berührenden, willkürlich angeordneten Nanopartikeln gleicher Größe (Daten aus [74])*

(Parameter siehe Tab. 7.6). Für die Rechnungen wurde wieder das Aggregat aus Abb. 7.12 benutzt. Die Daten für Zirkonoxinitrid ($ZrN_{0.5}O_{0.5}$) wurden freundlicherweise von S. Venkataraj zur Verfügung gestellt und sind in [75] veröffentlicht worden. Zusätzliche Dämpfungen wurden bei der dielektrischen Funktion des Oxinitrids nicht angenommen; der A-Parameter für ZrN beträgt $A = 1$.

Es ist klar zu erkennen, dass die Kombination von Kern-Hülle- und oxidierten Teilchen das Spektrum wesentlich besser beschreibt als die vorherigen Ansätze. Es existieren aber trotzdem eindeutige Abweichungen bei der Peakposition und -breite sowie beim Anstieg der Interbandkante. Sie sind durch folgende Punkte bedingt:

- In den GMT-Rechnungen konnte die Teilchengrößenverteilung nicht berücksichtigt werden. Obwohl deren Auswirkung nicht sehr groß ist, ergibt sich eine Verbreiterung und eine Verschiebung des Resonanzmaximums, wenn diese hinzugenommen wird [2].
- Die Grenzfläche zwischen Kern und Hülle ist nicht scharf, sondern sollte einen kontinuierlichen Übergang aufweisen. Sie trägt damit zu einer weiteren Verschiebung des Peaks bei. Die Größe dieses Effektes ist jedoch nicht bekannt.
- Die chemische Zusammensetzung des Oxinitrids der Hülle stimmt höchstwahrscheinlich nicht mit der für die Rechnungen willkürlich verwendeten überein. Da die Form und Steigung der Interbandkante sehr stark von ihr abhängig ist [67], kann die experimentelle Steigung theoretisch nur annähernd beschrieben werden.

Spektrum 2: Der Fit dieses Spektrums wurde ausschließlich auf der Basis von Rechnungen nach der Generalisierten Mie-Theorie und mit den bekannten Parametern durchgeführt (siehe Tab. 7.7). Die Ergebnisse enthalten Beiträge inklusive der zweiten Multipolordnung und sind neben den experimentellen Daten in Abb. 7.14 dargestellt.

Es konnte erneut keine Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment hergestellt werden, wenn man annahm, dass die Partikel aus reinem ZrN bestehen und die dielektrische Funktion zusätzlich mit $A = 1$ gedämpft ist. Deshalb ist auch bei dieser Probe anzunehmen, dass eine Kontamination mit Sauerstoff in der Apparatur stattgefunden hat. Sie wirkt sich auch hier nicht nur in der Bildung einer Oxidhülle aus (gestrichelte Kurve), sondern es muss ebenfalls ein gewisser

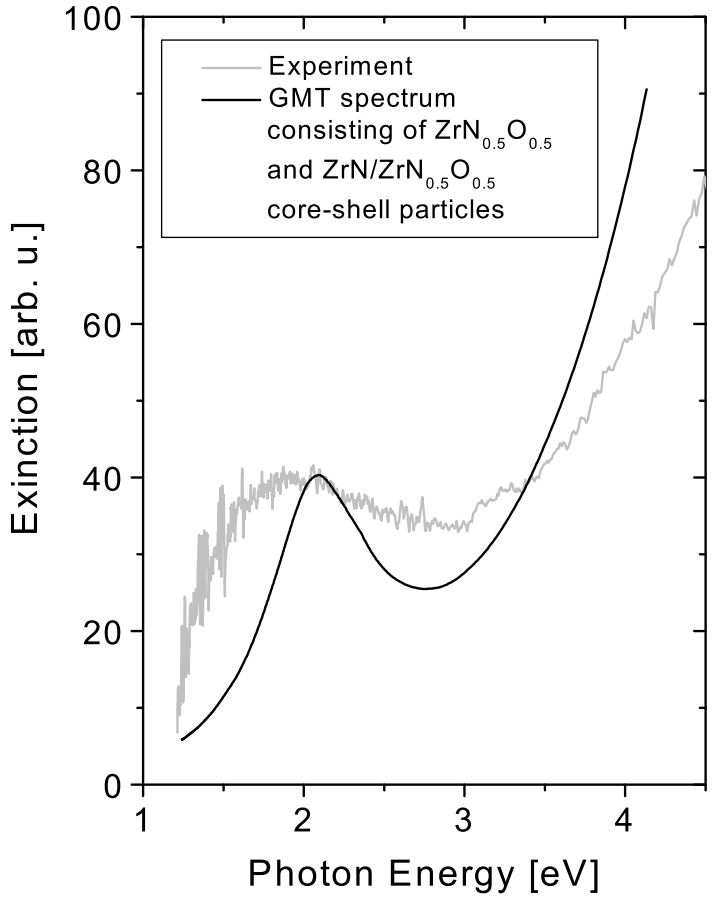


Abbildung 7.13: *GMT-Simulationen des ersten Spektrums. Die dargestellte theoretische Kurve (gestrichelt) ist zusammengesetzt aus dem Spektrum für vollständig zu $ZrN_{0.5}O_{0.5}$ umgewandelten Teilchen und jenem für $ZrN/ZrN_{0.5}O_{0.5}$-Kern-Hülle-Partikel.*

Teilchen	Gesamtradius	Kernradius	Hüllendicke
$ZrN/ZrN_{0.5}O_{0.5}$	2.75 nm	1.75 nm	1 nm
$ZrN_{0.5}O_{0.5}$	2.75 nm	—	—

Tabelle 7.6: *Parameter für die GMT-Simulationen aus Abb. 7.13*

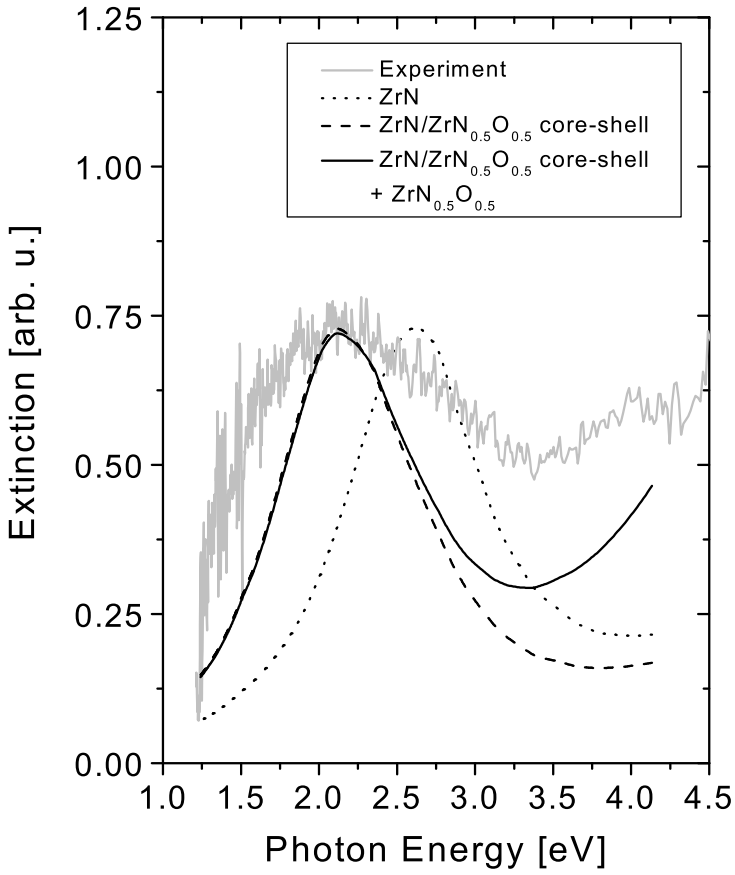


Abbildung 7.14: *GMT-Rechnungen zur Beschreibung des zweiten experimentellen Spektrums (grau). Die gepunktete Kurve ist das Spektrum reiner ZrN-Partikel mit $A = 1$ und die gestrichelte jenes für $ZrN_{(A=1)}/ZrN_{0.5}O_{0.5}$-Kern-Hülle-Teilchen mit einem Kernradius von $R = 2.00$ nm und einer Hüllendicke von $d_{huelle} = 1.00$ nm. Die beste Beschreibung liefert eine Kombination aus Kern-Hülle-Partikeln und einem Oxinitrid-Untergrund (kompakte schwarze Linie). Alle Rechnungen wurden mit $\varepsilon_m = 1.25$ durchgeführt.*

Rechnung	Gesamtradius	Kernradius	Hüllendicke	Partikel DF	Medium DF
ZrN	3.00 nm	—	—	$\varepsilon^*_{ZrN}(\omega)$	$\varepsilon_m = 1.25$
$ZrN/ZrN_{0.5}O_{0.5}$	3.00 nm	2.00 nm	1.00 nm	K: $\varepsilon^*_{ZrN}(\omega)$	$\varepsilon_m = 1.25$
				H: $\varepsilon_{ZrN_xO_y}(\omega)$	
$ZrN/ZrN_{0.5}O_{0.5}$	3.00 nm	2.00 nm	1.00 nm	K: $\varepsilon^*_{ZrN}(\omega)$	$\varepsilon_m = 1.25$
				H: $\varepsilon_{ZrN_xO_y}(\omega)$	
+ $ZrN_{0.5}O_{0.5}$	3.00 nm	—	—	$\varepsilon_{ZrN_xO_y}(\omega)$	

Tabelle 7.7: *Parameter für die GMT-Berechnungen des zweiten Messspektrums aus Abb. 7.10. Die dielektrische Funktion von ZrN wurden aus [64] entnommen und mit $A = 1$ modifiziert (gekennzeichnet durch den Stern (*)). $\varepsilon_{ZrN_{0.5}O_{0.5}}(\omega)$ wurde ohne Änderungen verwendet und stammt aus [75]. Die Buchstaben „K“ und „H“ kennzeichnen jeweils die dielektische Funktion des Kerns und der Hülle.*

Anteil vollständig zu $ZrN_{0.5}O_{0.5}$ umgewandelter Teilchen angenommen werden. Nur so erhält man eine befriedigende Übereinstimmung. Das Spektrum (kompakte schwarze Linie) stimmt in allen wesentlichen Merkmalen mit dem Experiment überein. Es trifft die Resonanzposition bei $\hbar\omega \approx 2.1\,\mathrm{eV}$ und das Minimum bei $\hbar\omega \approx 3.25\,\mathrm{eV}$ exakt und hat in etwa die richtige Steigung der Interbandkante. Die Breite des Fits ist jedoch zu schmal, was auf die Anwesenheit weiterer Dämpfungseffekte hinweist, die jedoch nicht weiter bestimmt werden konnten.

Spektrum 3: Die Simulation des dritten Spektrums erzielte die besten Ergebnisse (siehe Abb. 7.15), wenn auch hier eine Mischung angenommen wird. Die quantitative Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment ist jedoch auch hier nicht gut. Zwar werden das Maximum sowie das hochenergetische Minimum in ihrer Lage getroffen, aber die Breite sowie der Anstieg der Absorptionskante zeigen signifikante Abweichungen. Insbesondere der sich bei $\hbar\omega \approx 4.5\,\mathrm{eV}$ andeutende Abfall der Extinktion wird durch die Rechnungen nicht erklärt. Gründe hierfür liegen ganz offensichtlich wieder in der Unzulänglichkeit des angewendeten Modells.

Die Parameter der Rechnungen sind in Tab. 7.8 niedergelegt. Multipole bis zur zweiten Ordnung wurden berücksichtigt. Die dielektrische Funktion von ZrN wurde bei allen Rechnungen mit $A = 1$ modifiziert, wohingegen diejenige von $ZrN_{0.5}O_{0.5}$ ohne Veränderungen blieb.

Zusammenfassend ist zu sagen: Die Simulationen der optischen Spektren zusammen mit den Ergebnissen der SAED- und EFTEM-Untersuchungen aus Kap. 7.3 deuten darauf hin, dass ZrN-Nanopartikel schon bei geringen Drücken sehr anfällig für Oxidation sind. Dies bringt Schwierigkeiten mit sich, wenn die UV-VIS Spektren von eingebetteten Teilchen für die farbmetrische Auswertung zu simulieren sind. Es sind dann Annahmen zu treffen, die in Kap. 8.3 weiter diskutiert werden.

7.4.2 Einfluss von Sauerstoff

Die in Kap. 7.3 und 7.4.1 dargestellten Untersuchungen zeigen deutlich, dass ZrN bereits durch die Anwesenheit von wenig Sauerstoff stark beeinflusst und oxidiert wird. Aus diesem Grund wurde eine systematische Analyse der Oxidation *in situ* durchgeführt, bei der eine Schicht aus Nanopartikeln mit einer effektiven Massendicke von $d = 3.5\,\mathrm{nm}$ kontrolliert über mehrere Stunden mit $99.9995\,\%$igem O_2 bei $12\,\mathrm{mbar}$ oxidiert wurde. Dabei wurden in unregelmäßigen Zeitabständen optische Transmissionsmessungen an der Probe durchgeführt, von denen eine Auswahl in Abb. 7.16 dargestellt ist.

Es zeigen sich die für den Übergang eines Metalls zu einem Dielektrikum typischen Auswirkungen im optischen Spektrum. Die Energiebänder von Dielektrika sind im Allgemeinen wesentlich schmaler als jene des Metalls, wodurch der Interbandübergang schärfer wird und seine Steilheit im Spektrum zunimmt. Außerdem verringert sich die Anzahl der freien Elektronen, wodurch die langwellige Extinktion insgesamt absinkt und das Oberflächen-Plasmon-Polariton stark abnimmt. Es ist allerdings klar zu erkennen, dass am Ende der Messreihe nach 20 Stunden noch keine vollständige Umwandlung aller Nanopartikel zu einem Dielektrikum (ZrN_xO_{1-x}) stattgefunden hat, da ein Rest der Resonanz immer noch verhanden ist. Sie ist jedoch gegenüber dem Ausgangszustand deutlich rotverschoben, was wohl auf die Bildung von dicken Oxinitrid- bzw. Oxidhüllen zurückzuführen ist. Ob bei weiterer Sauerstoffeinwirkung die verbleibenden ZrN-Kerne ebenfalls oxidiert werden oder ob die Oxidhüllen ab einer bestimmten Größe selbstschützend sind, konnte nicht bestimmt werden. Die EFTEM-Aufnahmen in Abb. 7.8 geben aber einen Hinweis darauf, dass eine Oxidation des ganzen Teilchenvolumens wahrscheinlich ist. Die Bilder zeigen eine gleichmäßige Verteilung von O_2 innerhalb der Nanopartikel. Hüllenstrukturen sind dagegen nicht auszumachen.

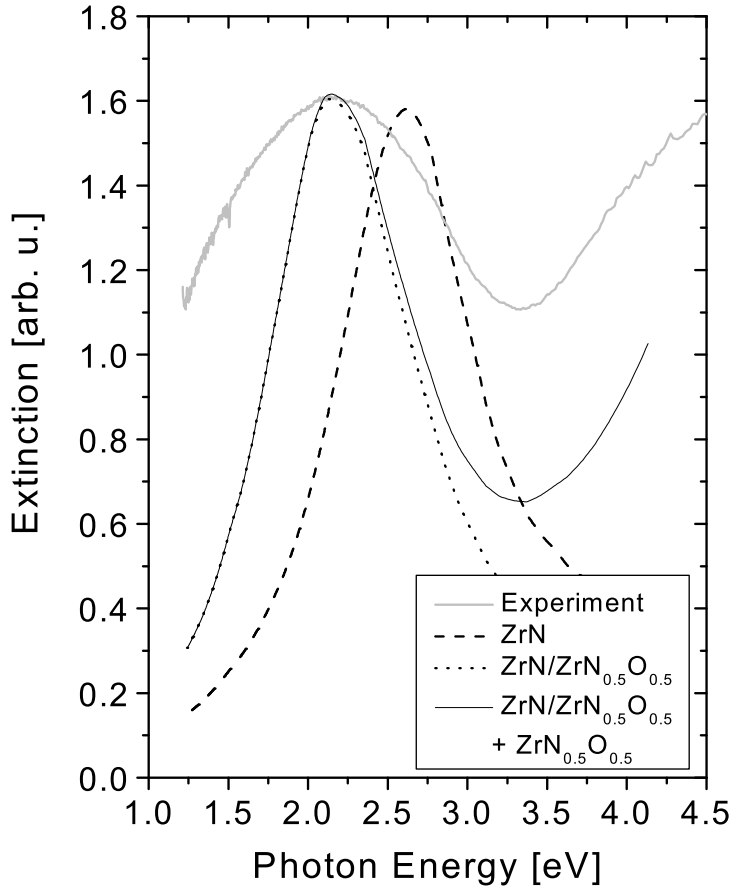


Abbildung 7.15: *GMT-Simulationen des dritten Messspektrums aus Abb. 7.10 (grau). Dargestellt ist die Rechnung für reine ZrN-Nanopartikel (gestrichelt), für ZrN/$ZrN_{0.5}O_{0.5}$-Kern-Hülle-Teilchen ($R_{kern} = 2.25$ nm und $d_{huelle} = 1$ nm) und eine Kombination aus Kern-Hülle-Teilchen und einem Untergrund aus Oxinitridteilchen ($ZrN_{0.5}O_{0.5}$). Bei allen Rechnungen wurde $A = 1$ für ZrN und $A = 0$ bei $ZrN_{0.5}O_{0.5}$ angenommen.*

Rechnung	Gesamtradius	Kernradius	Hüllendicke	Partikel DF	Medium DF
ZrN	3.25 nm	—	—	$\varepsilon^*_{ZrN}(\omega)$	$\varepsilon_m = 1.25$
ZrN/$ZrN_{0.5}O_{0.5}$	3.25 nm	2.25 nm	1.00 nm	K: $\varepsilon^*_{ZrN}(\omega)$ H: $\varepsilon_{ZrN_xO_y}(\omega)$	$\varepsilon_m = 1.25$
ZrN/$ZrN_{0.5}O_{0.5}$	3.25 nm	2.25 nm	1.00 nm	K: $\varepsilon^*_{ZrN}(\omega)$ H: $\varepsilon_{ZrN_xO_y}(\omega)$	$\varepsilon_m = 1.25$
+ $ZrN_{0.5}O_{0.5}$	3.00 nm	—	—	$\varepsilon_{ZrN_xO_y}(\omega)$	

Tabelle 7.8: *Parameter für die GMT-Berechnungen des dritten Messspektrums aus Abb. 7.10. Die dielektrische Funktion von ZrN wurde aus [64] entnommen und mit $A = 1$ modifiziert (gekennzeichnet durch den Stern (*)). $\varepsilon_{ZrN_{0.5}O_{0.5}}(\omega)$ wurde ohne Änderungen verwendet und stammt aus [75]. Die Buchstaben „K“ und „H“ kennzeichnen jeweils die dielektische Funktion des Kerns und der Hülle.*

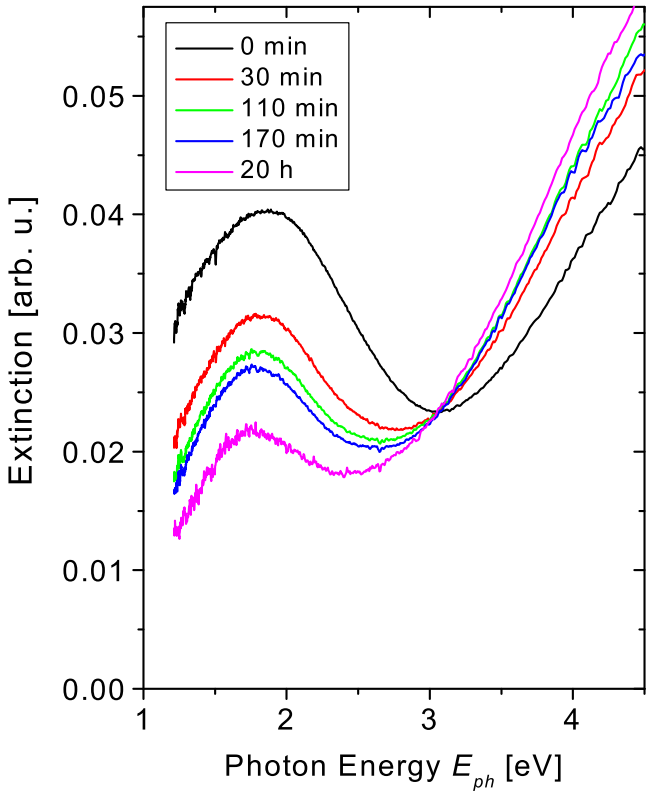


Abbildung 7.16: *Experimentelle optische Spektren, die zu verschiedenen Zeitpunkten während der Oxidation einer ZrN-Nanopartikelprobe aufgenommen wurden*

Kapitel 8

Farbanalysen

Die Diskussion in Kap. 5.5 hat gezeigt, dass die Farbvalenz einer Nanopartikelprobe durch mehrere Faktoren beeinflusst wird. Von ihnen sind aber nur drei experimentell und theoretisch von besonderem Interesse: die Matrix, repräsentiert durch ihre dielektrische Funktion ε_m, das Partikelvolumen V bzw. der Partikelradius R und der Faktor $P = c_{np} \cdot d$ (Kap. 5.5). Das Lampenspektrum $S(\omega)$ ist als Parameter insofern uninteressant, als dass seine Änderung durch Wahl einer anderen Beleuchtungsart keine neuen Erkenntnisse über die farbmetrischen Eigenschaften der Nanopartikelmaterie ergibt. Die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ der Teilchen selber ist bei der Untersuchung eines bestimmten Materials ein konstanter Parameter, der nicht zu variieren ist.

Experimentell sind die Parameter ε_m und P zugänglich, da sowohl das Einbettmedium als auch die Probenbeschaffenheit leicht veränderbar sind. Deshalb wurden in Versuchsreihen diese beiden Parameter genauer untersucht. Problematisch sieht es mit dem Partikelvolumen aus. Zum einen erzeugt LUCAS nur polydisperse Proben, was theoretisch aber durch die Berücksichtigung der Größenverteilung modelliert werden kann. Zum anderen ist die Möglichkeit der Größenänderung in der Nanopartikelquelle stark eingeschränkt, da sie nur über den Kondensationsgasfluss und die Gasart regelbar ist. Es ergeben sich dabei nur Volumenänderungen von ungefähr einem Faktor 2. Messungen dieser Abhängigkeit wurden daher nicht vorgenommen.

Farbmetrische Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit systematisch an TiN- und ZrN-Nanopartikeln durchgeführt. Sie beschränken sich allerdings auf die Transmissionsfarben der Proben; die Analyse von Streu- und Reflexionsfarben wurde nicht durchgeführt.

Im ersten Unterkapitel werden kurz die experimentellen optischen Spektren der eingebetteten Partikel präsentiert, die die Grundlage für die in den darauf folgenden drei Unterkapiteln diskutierten Resultate bilden. Im letzten Unterkapitel wird anhand von TiN-Nanopartikeln der Frage nachgegangen, wie stark Farbvalenzen durch die Parameter P, ε_m und R tatsächlich systematisch verändert und damit optimiert werden können.

8.1 Experimentelle Spektren

Die Abbildungen 8.1 und 8.2 zeigen exemplarisch willkürlich ausgewählte typische Extinktionsspektren der in MgF_2, SiO_2, Al_2O_3 und TiO_2 eingebetteten TiN-Nanopartikel und der in MgF_2, SiO_2 und Al_2O_3 eingebetteten ZrN-Nanopartikel. Sie dienen als Grundlage für die Bestimmung der jeweiligen Farbvalenz (siehe Kap. 5, insbesondere Kap. 5.1 und 5.5).

Bei beiden Nanopartikelmaterialien ist festzustellen, dass die Strukturen der Spektren nicht sehr ausgeprägt sind. Insbesondere die Mie-Resonanzen sind sehr flach und stark verbreitert. Die Farben, die man aufgrund dieser Spektren zu erwarten hat, werden deshalb keine hohe Buntheit, d. h. Entfernung

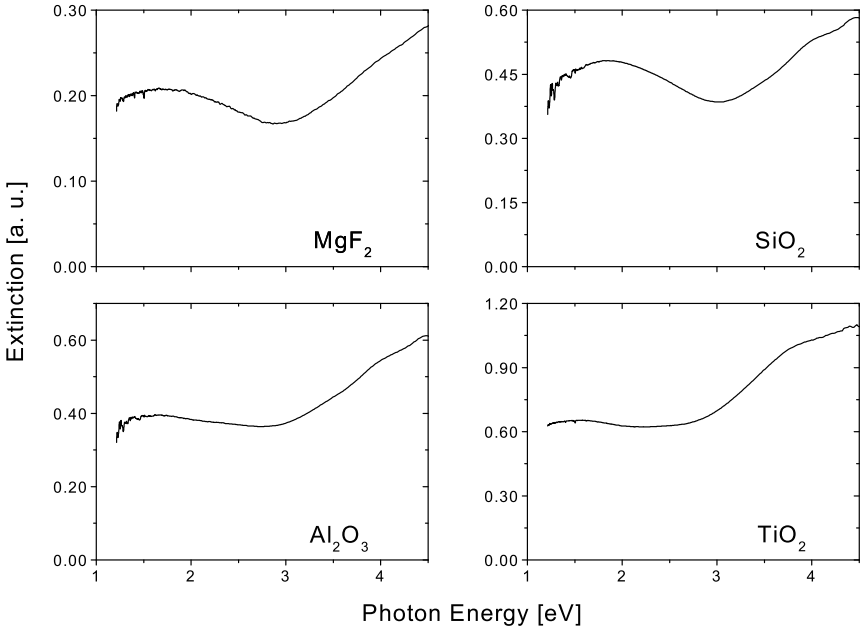


Abbildung 8.1: *Willkürlich ausgewählte optische Spektren von in MgF_2, SiO_2, Al_2O_3 und TiO_2 eingebetteten TiN-Nanopartikeln*

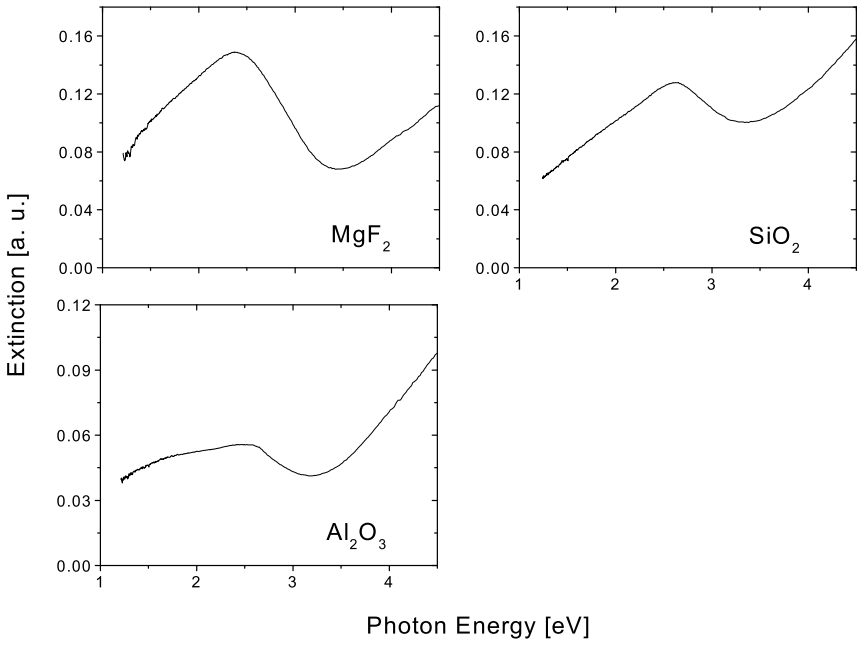


Abbildung 8.2: *Willkürlich ausgewählte optische Spektren von in MgF_2, SiO_2 und Al_2O_3 eingebetteten ZrN-Nanopartikeln*

vom Weißpunkt, aufweisen. Auch ihre Helligkeit wird aufgrund der über das gesamte Spektrum allgemein hohen Extinktion im Vergleich zu schmalbandigen Absorbern nicht sehr groß sein. Konsequenz ist, dass die Farben nur wenig gesättigt sein werden.

Zu den Untersuchungen an ZrN-Nanopartikeln ist eine besondere Bemerkung zu machen: Auch hier wurde zunächst versucht, TiO_2 als Einbettmaterial zu benutzen. Es stellte sich aber bereits während der Versuchsdurchführung heraus, dass es dafür ungeeignet ist. Offenbar aufgrund chemischer Reaktionen zwischen Matrix und Partikelmaterial ergaben sich Transmissionswerte von mehr als einhundert Prozent im Bereich oberhalb von $\hbar\omega = 3\,\mathrm{eV}$. Eine farbmetrische Auswertung war daher nicht möglich und die entsprechenden Spektren fehlen in Abb. 8.2.

8.2 Titannitrid

Um sowohl den Einfluss von ε_m als auch von P zu bestimmen, wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Bei der ersten wurde die Matrix variiert (MgF_2, SiO_2, Al_2O_3 und TiO_2) und jeweils untersucht, wie sich die Farbe für verschiedene Werte von P entwickelt. Bei der zweiten wurde ε_m konstant gehalten (SiO_2) und untersucht, ob sich für verschiedene Kombinationen von c_{np} und d tatsächlich keine Abweichungen im Verlauf der Farbvalenzen in der a^*b^*-Ebene ergeben.

Tab. 8.1 zeigt die experimentellen Daten beider Probenserien. Ihre Herstellung stellte eine gewisse Herausforderung dar. Da es aufgrund des Verhaltens der Pulvertablettentargets in der Quelle nicht möglich war, einen kontinuierlichen Partikelstrahl zu erzeugen, mussten die Nanopartikel in einer Vielagenstruktur mit dicker Unter- und Deckschicht eingebettet werden, was einen Nachteil gegenüber homogenen Proben darstellt. Um die Ergebnisse nicht allzu sehr zu verfälschen, wurden die effektiven Massendicken der Partikel- und der Matrixzwischenschichten dünn gewählt. Für die Proben 1-4 waren beide jeweils $\sim 4\,\mathrm{nm}$ dick (Messungen zum Einfluss von ε_m) und für Probe 5 jeweils $\sim 2\,\mathrm{nm}$. Die Unter- und die Deckschicht spielen optisch keine wesentliche Rolle, da alle Einbettmedien dielektrisch und nahezu nicht absorbierend sind. Störende Effekte werden außerdem durch die Referenzmessung so gut wie vollständig beseitigt.

Aus dem Aufbau der Proben resultiert die Konsequenz, dass aufgrund der Inhomogenität die gesamte effektive Massendicke d_{total} nicht mit der für die farbmetrische Auswertung maßgeblichen Dicke d übereinstimmt. Letztere umfasst nur die Höhe des Volumens, in dem sich Farbpigmente, d. h. Nanopartikel, befinden. Die folgenden Auswertungen berücksichtigen deshalb nur das Schichtpaket aus Nanopartikeln und Zwischenlagen sowie einen jeweils $4\,\mathrm{nm}$ dicken Anteil der Unterlage und der Abdeckung. Durch diese Art der Berechnung ergab sich für die Proben 1-4 eine TiN-Volumenkonzentration von $v \approx 0.48$ und für Probe 5 von $v \approx 0.34$.

Optische Messungen wurden während der laufenden Depositionsserie jeweils nach der Einbettung einer neuen Nanopartikelschicht durchgeführt.

Variation des Einbettmediums

Die bei den Einbettungsversuchen aufgenommenen optischen Transmissionsspektren wurden ausgewertet und die daraus gewonnenen Daten sind in Abb. 8.3 zu sehen. Sie sind auf die Tageslichtbeleuchtung $D65$ bezogen. Aufgrund der besseren Übersichtlichkeit ist in der Abbildung auf der linken Seite der jeweilige Farbort (a^*, b^*) und auf der rechten die zugehörige Helligkeit L^* in Abhängigkeit vom Faktor $P \propto vd$ angegeben. Es sei darauf hingewiesen, dass für jedes Datenpaar in Abb. 8.3 (a) und (b) die numerische Auswertung eines kompletten Messspektrums erforderlich war. Die Zahlenwerte der eingetragenen Messpunkte sowie die entsprechenden Daten für das energiegleiche Spektrum (siehe Kap. 5) sind im Anhang A zu finden.

Probe	Nanopartikelschichten	d [nm]	d_{total} [nm]	Matrix	ε_m
1	10	91.9	212.8	MgF_2	1.932
2	12	112.0	164	SiO_2	2.211
3	6	53.4	120	Al_2O_3	3.129
4	12	103.9	170	TiO_2	6.559 (A) / 8.410 (R)
5	30	201.9	318.2	SiO_2	2.211

Tabelle 8.1: *Experimentelle Daten der Proben für die farbmetrische Analyse eingebetteter TiN-Nanopartikel. d bezeichnet die für die Auswertung relevante und d_{total} die gesamte gemessene effektive Massendicke der Probe am Ende des jeweiligen Versuchs. d_{total} ist nur der Vollständigkeit halber angegeben; sie ist für die farbmetrische Auswertung nicht von Bedeutung (siehe Text). Die Proben 1-4 wurden mit Einzelschichtdicken von ungefähr 4 nm und Probe 5 mit ungefähr 2 nm hergestellt. Detailierte Daten zu den einzelnen Proben finden sich in Anhang A. Die Werte für ε_m stammen aus [41]. Die Abkürzungen (A) und (R) dienen der Kennzeichnung der TiO_2-Phasen Anatas und Rutil.*

Die Einflüsse von ε_m und P sind klar an den Datenpunkten ablesbar. Die Farbkoordinaten entlang jeder Kurve sind bestimmt durch die Variation des Produkts aus Konzentration und Probendicke, wohingegen jede einzelne Kurve und deren Lage in der a^*b^*-Ebene durch die dielektrische Funktion ε_m einer speziellen Matrix gegeben ist. Die Verläufe lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die Entwicklung der Farbvalenz mit wachsendem P ist für die Einbettmedien MgF_2 und SiO_2 ähnlich, was an dem geringen Unterschied zwischen den dielektrischen Funktionen liegt (siehe auch Tab. 8.1). Bei beiden Proben beginnen die Kurven aufgrund der geringen Menge enthaltener Partikel dicht am Weißpunkt mit $(L^*, a^*, b^*)_{MgF_2} = (97.09, -0.07672, -0.928)$ bzw. $(L^*, a^*, b^*)_{SiO_2} = (97.83, -0.1338, -0.5497)$. Danach entwickeln sich die Farborte mit zunehmendem P entlang der negativen b^*-Achse (d. h. zum Blauen hin, siehe auch Abb. 5.9), wobei die Helligkeit aufgrund der zunehmenden Anzahl absobierender Partikelschichten kontinuierlich abnimmt. Den Endpunkt bilden jeweils die Werte $(L^*, a^*, b^*)_{MgF_2} = (79.56, 0.1357, -3.445)$ und $(L^*, a^*, b^*)_{SiO_2} = (59.17, -0.1908, -6.708)$. Auffallend ist, dass die Farborte dabei einen schlangenlinienartigen Verlauf nehmen. Dieses Verhalten ist nicht als intrinsische Eigenschaft des Partikel-Matrix-Systems zu werten, sondern ist vielmehr auf experimentell bedingte Ungenauigkeiten zurückzuführen, wie z. B. Schwankungen in der effektiven Massendicke der einzelnen Schichten oder der Intensität bei der Aufnahme der optischen Spektren.

Bei den in Al_2O_3 eingebetteten Nanopartikeln nimmt die Entwicklung der Farbvalenz einen vollständig anderen Verlauf. Hier wirkt sich der mäßig höhere Wert von ε_m deutlich aus. Die Farbkoordinaten verlaufen in etwa entlang der Winkelhalbierenden im $(-a^*, -b^*)$-Quadranten, also im Bereich Blau/Grün. Die Veränderung der Farbvalenz ist dabei hauptsächlich durch die Verringerung der Helligkeit gegeben, die innerhalb von 6 Schichten ($vd \approx 20$ nm) um nahezu 30 % gesunken ist. Dies ist der höchste Wert in der Untersuchung. Die Farborte unterscheiden sich dagegen nicht wesentlich voneinander. So kommt es, dass der Startpunkt mit $(L^*, a^*, b^*)_{Al_2O_3} = (95.95, -0.1274, -0.2319)$ und der Endpunkt mit $(L^*, a^*, b^*)_{Al_2O_3} = (70.91, -0.4096, -1.171)$ in der a^*b^*-Ebene ziemlich eng beieinander liegen. Die Unterschiede der Farbvalenzen zwischen den aufeinander folgenden Schichten gehören jedoch mit Werten von $3.96 \leq \Delta E_{ab,Al_2O_3} \leq 5.70$ (siehe Tab. A.6) zu den höchsten, die gemessen wurden. ΔE_{ab} berechnet sich dabei als euklidischer Abstand zweier Farbvalenzen im CIELAB-Farbraum (siehe auch Kap. 5.4).

Die stärkste Veränderung der Farbvalenz mit zunehmendem P ist allerdings bei der Matrix TiO_2 zu erkennen[1]. Sie beginnt mit einer Farbart im Blaugrünen mit den Koordinaten $(L^*, a^*, b^*)_{TiO_2} = (92.43, -0.2898, -2.104)$ und ändert sich im Laufe der Deposition in Richtung Grüngelb. Die Farbva-

[1] Als Anmerkung sei erwähnt, dass die Matrix nicht einer bestimmten Phase (Anatas, Rutil) zugeordnet werden kann, da es sich hier durch den Aufdampfprozess zumindest um eine polykristalline Schicht handelt.

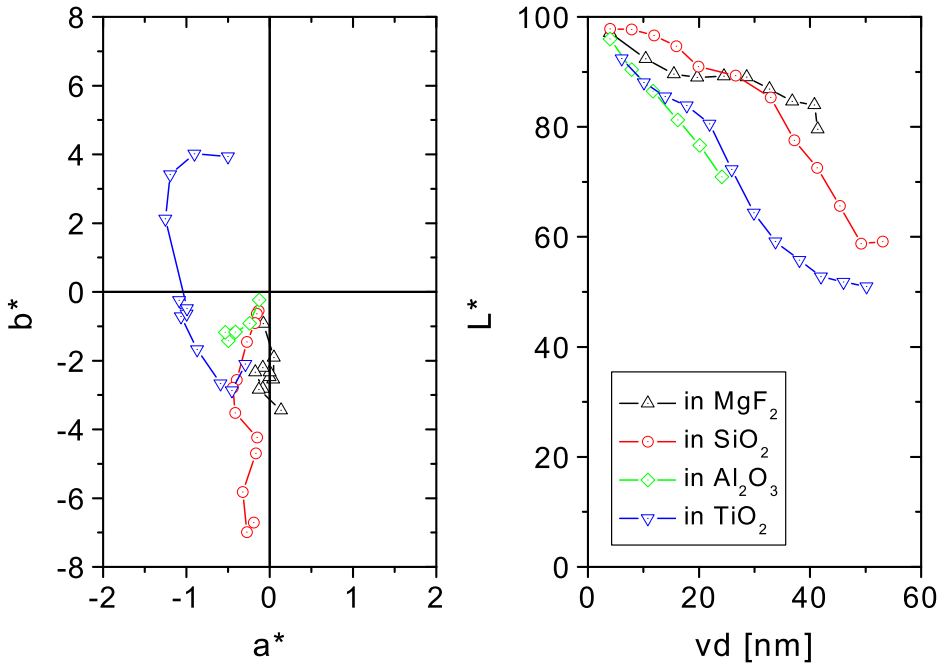


Abbildung 8.3: *Farbkoordinaten nach dem CIELAB-System für in verschiedene Medien eingebettete TiN-Nanopartikel. links: Die aus den optischen Transmissionsmessungen unterschiedlicher Faktoren P berechneten Farborte (a^*, b^*); rechts: Der Helligkeitswert L^* aufgetragen gegen $vd \propto P$. Alle Datenpunkte sind auf die Lichtart $D65$ bezogen. Die Verbindungsgeraden zwischen den einzelnen Messpunkten sind Hilfslinien für das Auge.*

lenz des Endpunkts liegt mit $(L^*, a^*, b^*)_{TiO_2} = (50.99, -0.5017, 3.937)$ dicht an der Achse $a^* = 0$. Die Kurve beschreibt einen ausgeprägten Bogen, der bei den anderen Einbettmedien nicht zu beobachten ist.

Um eine eingehende Analyse durchführen zu können, wurden farbmetrische Simulationen angefertigt (siehe Abb. 8.4). Sie basieren auf erweiterten Mie-Rechnungen, die sowohl die Teilchengrößenverteilung nach Tab. 6.4 für $\Phi = 0.9\,$l/min als auch – als Näherung – den entsprechenden A-Parameter der deponierten Teilchen (Abb. 6.10) berücksichtigen. Die durch die Aggregatbildung in den Partikelschichten zusätzlich auftretenden elektromagnetischen Kopplungen wurden vernachlässigt, da sie für quaderförmige Teilchen kompliziert und nicht zu berechnen sind. Außerdem kann das zur Verfügung stehende Programm zur Farbberechnung die Daten der GMT nicht verarbeiten.

Als Bezugsgröße wurde L^* gewählt. Der P-Faktor wurde in den Rechnungen solange vergrößert, bis die Helligkeiten der Endpunkte der theoretischen mit denen der experimentelle Kurven übereinstimmten[2]. Dabei traten bereits die ersten signifikanten Unterschiede zwischen gerechneten und gemessenen Daten auf. Die aus den experimentellen Daten gewonnenen Werte liegen im Bereich von $O(vd) = 10^1\,$nm, eine Übereinstimmung der Theorie mit den Experimenten bezüglich L^* wurde aber erst bei $O(vd) = 10^3\,$nm gefunden. Eine Erklärung hierfür liegt offenkundig in der Beschaffenheit der Proben. Den Simulationen liegt die Annahme zugrunde, dass sie isotrop und in ihnen die Partikel einzeln und homogen verteilt sind. Da jedoch die realen Proben in einer Sandwichstruktur aufgebaut sind, er-

[2]Dies stimmt nicht für Al_2O_3.

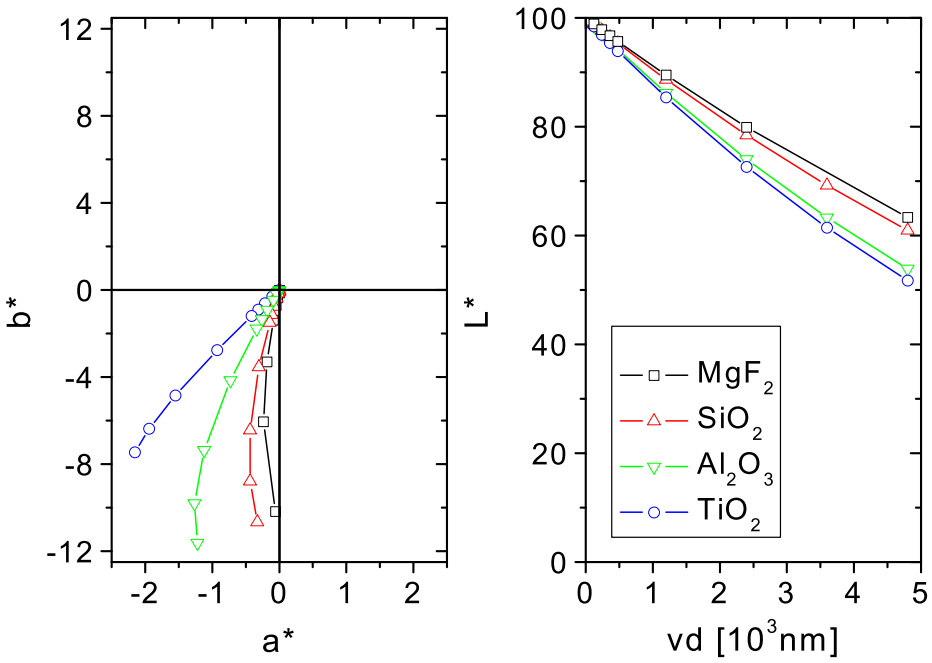


Abbildung 8.4: *Farbmetrische Daten für TiN-Nanopartikel auf der Grundlage von Mie-Rechnungen. links: Farborte* (a^*, b^*)*; rechts: Helligkeit* L^* *in Abhängigkeit von* $P \propto vd$*. Es wurden sowohl die gemessene Teilchengrößenverteilung als auch der zum Fit erforderliche* A*-Parameter berücksichtigt. (Die Verbindungsgeraden zwischen den einzelnen Datenpunkten sind Hilfslinien für das Auge.)*

geben sich Abweichungen. Es ist wohl davon auszugehen, dass in den Nanopartikelschichten lokal eine sehr hohe Absorption von Licht stattfindet und zusätzlich Streuung an Übergangszonen zwischen den einzelnen Schichten oder durch andere Inhomogenitäten auftritt. Man erhält dadurch eine wesentliche Erhöhung der Extinktion in der Probe und damit verbunden eine erhebliche Abnahme der Helligkeit. Eine alternative (bzw. ergänzende) Erklärung ist, dass Einzelteilchen und Aggregate von Teilchen vorliegen und diese unterschiedlich zum Spektrum beitragen. Während Einzelteilchen zu selektiven Farben führen, liefern Aggregate breite aber niedrige Beiträge zum Spektrum, was zu einer allgemeinen Erniedrigung der Helligkeit führt.

Die Farbentwicklung für die Einbettmedien MgF_2 und SiO_2 werden durch die Simulationen in etwa richtig wiedergegeben. Das bedeutet, dass es hier zu keinen unerwünschten Effekten in den Proben gekommen ist, wie zum Beispiel Oxidation.

Die Abweichungen in Verlauf und Richtung der Farborte für Al_2O_3 haben aufgrund der wenigen experimentellen Datenpunkte (sechs) begrenzte Aussagekraft. Hier würde eine Wiederholung der Messungen, bei denen eine größere Anzahl von Schichten präpariert wird, mehr Aufschluss geben.

Die größte Auffälligkeit liefern die vollkommen verschiedenen Entwicklungen der Farborte bei den in TiO_2 eingebetteten Nanopartikeln. Die Abweichungen zwischen Experiment und Simulation können nicht mehr durch eine modifizierte dielektrische Funktion modelliert und begründet werden, sondern hier haben massive Veränderungen der Probe stattgefunden. Es ist wahrscheinlich, dass die Partikel bei der Deposition des Matrixmaterials oder danach oxidiert sind, was durch die hohe Bildungsenthalpie für die

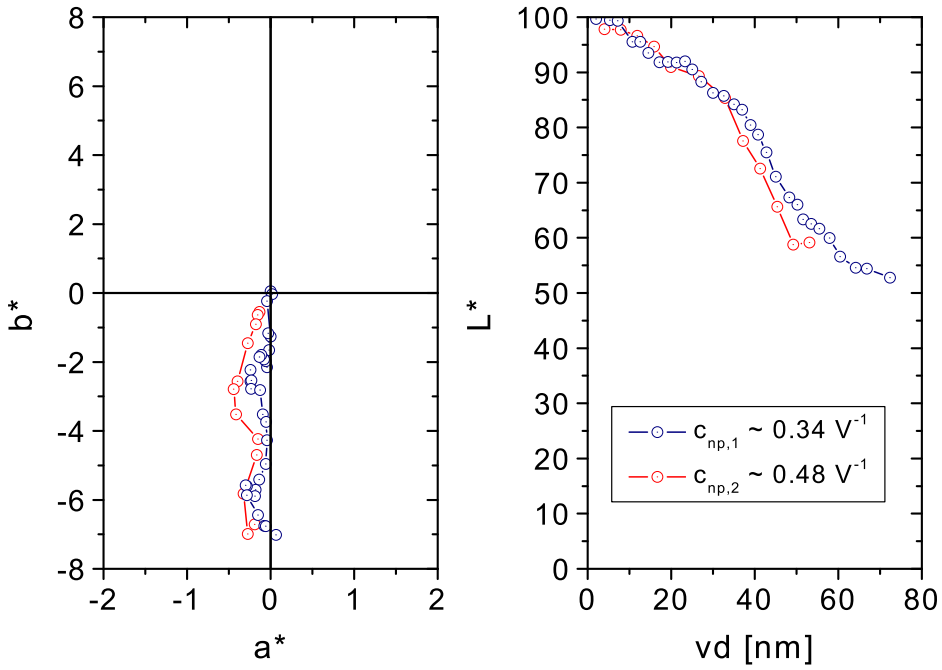


Abbildung 8.5: *Farbkoordinaten nach dem CIELAB-System für mit verschiedenen Konzentrationen in SiO_2 eingebettete TiN-Nanopartikel. links: Farborte (a^*, b^*); rechts: Helligkeit L^* in Abhängigkeit von $vd \propto P$. Die Datenpunkte wurden aus den optischen Transmissionsmessungen gewonnen und auf die Tageslichtbeleuchtung $D65$ bezogen.*

Oxidationsreaktion $\mathrm{TiN} + \mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{TiO_2} + \frac{1}{2}\mathrm{N_2}$ von $\Delta_f H^0 = 607\,\mathrm{kJ/mol}$ gestützt wird[3]. Der benötigte Sauerstoff kann dabei entweder durch Dissoziation der TiO_2-Verbindungen geliefert worden sein, die bereits bei Temperaturen von 1100 - 1200 °C im Vakuum auftritt [40] (Elektronenstrahlverdampfer), oder er stammte aus Austauschprozessen zwischen den Partikeln und der umgebenden Matrix.

Variation der Partikelkonzentration

Abb. 8.5 zeigt den Vergleich des Verlaufs der Farbvalenz bei zwei Proben mit verschiedenen Konzentrationen $c_{np,1} = 0.34\,V^{-1}$ (Probe 5) bzw. $c_{np,2} = 0.48\,V^{-1}$ (Probe 2) (siehe auch Tab. A.5 in Anhang A). Bei beiden Proben wurde SiO_2 als Matrixmaterial verwendet.

Es zeigt sich, dass die Verläufe ähnlich sind, die die Farbvalenzen mit zunehmendem P nehmen. Die Farborte in der a^*b^*-Ebene weichen genauso wie die Werte der Helligkeit nur wenig voneinander ab. Die auftretenden Abweichungen der beiden Kurven voneinander sind auch hier vermutlich auf experimentell bedingte Ungenauigkeiten zurückzuführen. Damit bestätigen die Daten im Prinzip die Vorhersagen der Theorie, die keine Abweichungen vorsieht, wenn der Wert von P zweier Proben mit unterschiedlichem d und c_{np} gleich ist (siehe Kap. 5.5 und [3]). Zudem ermöglichen diese Kurven eine realistische Abschätzung der gesamten Fehlerbreite.

[3]Der Wert für $\Delta_f H^0$ wurde aus den Reaktionsgleichungen für die Bildung von TiO_2 und TiN und den dazugehörigen Bildungsenthalpien von $\Delta_f H^0(\mathrm{TiO_2}) = -944.0\,\mathrm{kJ/mol}$ [41] und $\Delta_f H^0(\mathrm{TiN}) = -336.6\,\mathrm{kJ/mol}$ [57] berechnet.

Probe	Nanopartikelschichten	d [nm]	d_{total} [nm]	Matrix	ε_m
1	15	199.9	315.9	MgF_2	1.932
2	9	75.9	92.3	Al_2O_3	3.129
3	11	98.6	171.9	SiO_2	2.211

Tabelle 8.2: *Experimentelle Daten der ZrN-Proben für die farbmetrische Untersuchung. d bezeichnet die für die Auswertung relevante und d_{total} die (für die Auswertung irrelevante) vollständige effektive Massendicke der Proben (Erklärung siehe Kap. 8.2). Probe 1 wurde mit einer Nanopartikelschichtdicke von 3 nm und einer Zwischenschichtdicke von 10 nm hergestellt. Bei allen anderen betrugen beide Werte 4 nm.*

Man kann erkennen, dass die Farborte der Probe mit $c_{np,1} = 0.34 \cdot V^{-1}$ sehr viel enger liegen als bei der anderen Probe. Es lässt sich daher direkt ableiten, dass der Abstand ΔE_{ab} zwischen zwei Farbvalenzen direkt mit dem Zuwachs von P verknüpft ist.

8.3 Zirkonnitrid

Die Herstellungsdaten der für die farbmetrische Auswertung verwendeten Proben sind in Tab. 8.2 aufgelistet. Die aus den optischen Spektren gewonnenen experimentellen Farbvalenzen sind in Anhang B als Tabellen und in Abb. 8.6 grafisch dargestellt. Um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten, wurde auch hier die Darstellung der Farbvalenz auf zwei Teilbilder aufgeteilt. In ihnen ist zum einen der Farbort (a^*, b^*) zu sehen (links) und zum anderen die Helligkeit L^* in Abhängigkeit von $vd \propto P$ (rechts).

Bei allen drei Einbettmedien ist die gleiche Richtung zu erkennen, in die sich die Farbvalenz mit zunehmendem P entwickelt. Sowohl bei MgF_2, SiO_2 als auch Al_2O_3 verlaufen die Farborte nahe der Winkelhalbierenden im $(a^*, -b^*)$-Quadranten, also im Bereich eines violetten Farbeindrucks. Zwischen der Lage der Kurven für MgF_2 und SiO_2 existieren wieder keine sehr starken Abweichungen. Innerhalb der beiden Graphen streuen allerdings die Messwerte stark und häufen sich an bestimmten Ordinatenwerten. Aus den Daten für L^*, die an den Häufungspunkten Plateaus (MgF_2: $vd \approx 15 \ldots 27$ nm und $vd \approx 37 \ldots 45$ nm; SiO_2: $vd \approx 20 \ldots 27$ nm) aufweisen, lässt sich als einfachste Erklärungsmöglichkeit schließen, dass dieser Effekt wahrscheinlich dadurch hervorgerufen wird, dass weniger Partikelmaterial tatsächlich auf der Probe deponiert wurde, als der Ratenmonitor angezeigt hat.

Die Farbvalenzen der in Al_2O_3 eingebetteten Nanopartikel verändern sich mit zunehmendem P nicht wesentlich. Dies zeigt sich sowohl in den Farborten, die kaum den Weißpunkt verlassen, als auch in den Helligkeitswerten, die den Wert $L^* = 90$ nicht unterschreiten. Die Werte für den Unterschied zwischen den einzelnen Farbvalenzen $\Delta E_{ab,Al_2O_3}$ (siehe Gl. 5.28) sind demzufolge recht gering (Anhang B.2, Tab. B.4). Man erhält trotz einer Probendicke[4] von $d \approx 76$ nm und einem Volumenanteil der Nanopartikel von $v = 0.47$ für die Farbvalenz bezogen auf die Lichtart $D65$ nur $(L^*, a^*, b^*)_{Al_2O_3} = (91.3, 1.074, -0.4177)$. Da der Wert der Helligkeit mit $L^* = 91.3$ nicht demjenigen entspricht, der bei den anderen Proben mit vergleichbaren Werten für vd auftritt, ist davon auszugehen, dass entweder die Partikel stark oxidiert wurden oder die tatsächliche Schichtdicke nicht mit der durch den Ratenmonitor angezeigten übereinstimmt. Die Farborte der in SiO_2 und MgF_2 eingebetteten Nanopartikel entfernen sich dagegen mit zunehmendem vd sehr viel weiter von Weißpunkt und zeigen deutlich die Ausbildung einer gut sichtbaren, allerdings noch einigermaßen blassen Farbe. Die Endpunkte liegen beim Einbettmedium MgF_2 bei $(L^*, a^*, b^*)_{MgF_2} = (75.0, 3.151, -5.181)$ und bei SiO_2 sogar bei $(L^*, a^*, b^*)_{SiO_2} = (44.19, 4.688, -11.23)$. Die Farben beider Punkte liegen damit im Bereich von Lila mit einem hohen Blauanteil. Sie sind jedoch nur schwach gesättigt.

[4] Gemeint ist hier die für die farbmetrischen Berechnungen relevante Probendicke d (siehe auch Kap. 8.2 für eine Erklärung).

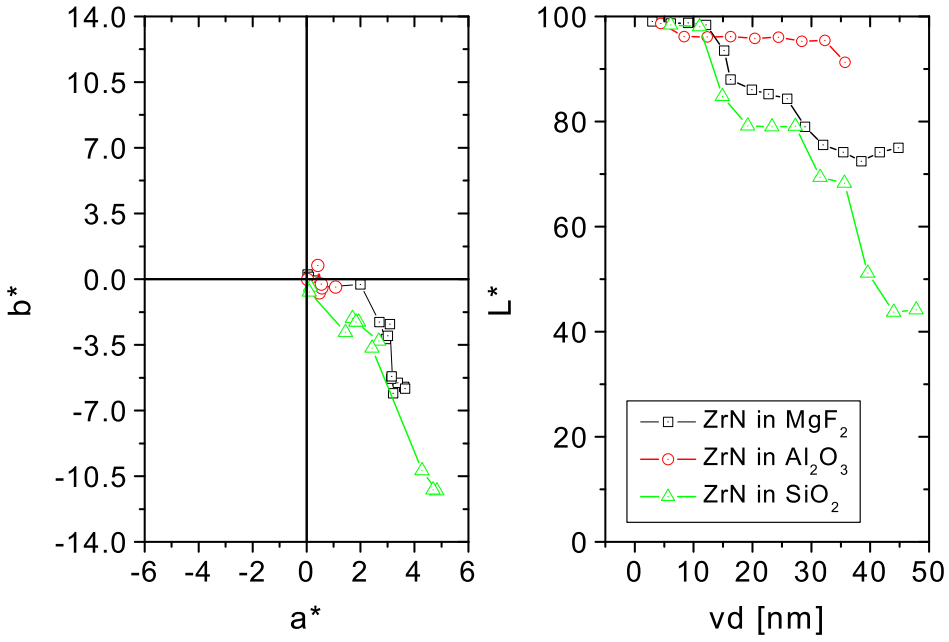


Abbildung 8.6: *Experimentelle Ergebnisse der Farbanalyse von in unterschiedliche Matrixmaterialien eingebetteten ZrN-Partikeln. links: Farborte* (a^*, b^*)*; rechts: Helligkeit* L^* *in Abhängigkeit von* $vd \propto P$

Die begleitenden Rechnungen wurden hier unter Berücksichtigung der anscheinend hohen Oxidationsfreudigkeit der ZrN-Nanopartikel durchgeführt, die durch die *in situ* Transmissionsmessungen an aufgelegten Teilchen in Kap. 7.4 nachgewiesen wurde. Da offenbar schon niedrige O_2-Partialdrücke im Bereich von 10^{-6} mbar für die Bildung von Oxinitridhüllen ausreichend sind, ist anzunehmen, dass sich vor, während und/oder nach der Einbettung ebenfalls ZrN/ZrN_xO_{1-x}-Kern-Hülle- bzw. vollständig zu ZrN_xO_{1-x} umgewandelte Teilchen bilden können. Diese Tatsache verursacht Probleme für die farbmetrische Auswertung. Es wäre für eine exakte Analyse die Annahme einer Mischung aus zwei bis drei Spezies (reine ZrN-, ZrN/$ZrN_{0.5}O_{0.5}$-Kern-Hülle- und evtl. $ZrN_{0.5}O_{0.5}$-Teilchen) nötig, um die optischen Spektren zu modellieren (siehe auch Kap. 6.4.1). Dies lassen aber die für die Auswertung zur Verfügung stehenden Softwareprogramme nicht zu. Deshalb und um die Rechnungen ein wenig einfacher zu gestalten, wurden für die Simulationen folgende Annahmen gemacht:

- Die Partikel weisen die gemessene Größenverteilung entsprechend dem Herstellungsfluss $\Phi = 0.9\,$l/min auf (siehe Kap. 7.3).
- Die gesamte Probe besteht ausschließlich aus ZrN/$ZrN_{0.5}O_{0.5}$-Kern-Hülle-Partikeln mit fester Hüllendicke von $d_{huelle} = 1\,$nm.
- Die dielektrische Funktion des Kerns (ZrN) ist aufgrund von dessen geringer Größe stark gedämpft. Es wird $A = 1$ angenommen.
- Die dielektrische Funktion der Hülle weist aufgrund ihres hauptsächlich dielektrischen Charakters keine zusätzliche Dämpfung auf.

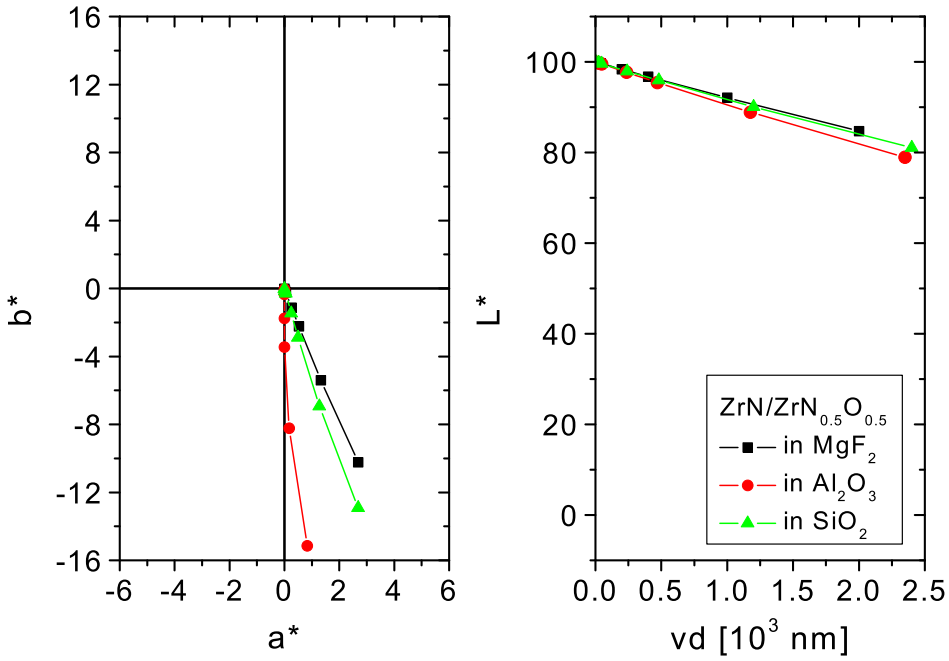


Abbildung 8.7: *Farbmetrische Rechnungen für in unterschiedliche Matrixmaterialien eingebettete ZrN/$ZrN_{0.5}O_{0.5}$-Kern-Hülle-Teilchen. links: Farborte (a^*, b^*); rechts: Helligkeit L^* in Abhängigkeit von $vd \propto P$. Die Rechnungen berücksichtigen die Teilchengrößenverteilung für $\Phi = 0.9$ l/min. Außerdem wurde der dielektrischen Funktion des ZrN-Kerns (aus [64]) eine Dämpfung mit $A = 1$ zugerechnet. Die Daten für die $ZrN_{0.5}O_{0.5}$-Hülle stammen aus [75].*

- Elektromagnetische Kopplungen zwischen Teilchen aufgrund von Aggregation werden nicht berücksichtigt.

Diese Annahmen und Einschränkungen ziehen Konsequenzen für die Ergebnisse nach sich. Insbesondere die Vernachlässigung der zu $ZrN_{0.5}O_{0.5}$ umgewandelten Partikel ergibt eine Verschiebung des berechneten Farborts gegenüber dem experimentell ermittelten durch einen zu hohen Blauanteil. Dies ist beim Vergleich von Theorie und Experiment zu berücksichtigen. Alle anderen Vereinfachungen werden als weniger gravierend und mit geringen Auswirkungen auf den Farbort angesehen.

Abb. 8.7 zeigt die simulierten Farbvalenzen (L^*, a^*, b^*). Sie wurden mit den aus den Experimenten bekannten Konzentrationen (MgF_2: $c = v \cdot \varrho_{ZrN} = 2836$ g/l, SiO_2: $c = 3403$ g/l, Al_2O_3: $c = 3332$ g/l; ϱ_{ZrN} Dichte) und Werten für die Schichtdicken von 10 nm bis 5×10^3 nm berechnet.

Wie schon im Experiment beobachtet, liegen die Kurven der Farborte für MgF_2 und SiO_2 sehr eng beieinander. Die theoretischen Werte zeigen aber im Vergleich zum Experiment einen um ungefähr das Zweifache zu hohen Blauanteil (siehe Abb. 8.7). Das liegt höchstwahrscheinlich daran, dass die Rechnungen die Absorptionskante oberhalb von $\hbar\omega = 3.0$ eV nicht berücksichtigen können, die in den Experimenten zu sehen ist (siehe Abb. 8.2). Die damit verbundenen Auswirkungen lassen sich zwar nicht quantitativ ermitteln; es steht aber fest, dass sich durch die Anwesenheit der Kante die Farborte in Richtung der $b^* = 0$-Achse verschieben würden. Man kann deshalb von einer innerhalb der Schwankungsbreiten befriedigenden Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment bei diesen beiden Matrixma-

terialien sprechen. Die Abweichungen in den Helligkeitswerten lassen sich wie in Kap. 8.2 durch die Inhomogenität der Proben und die dadurch erhöhte Extinktion erklären.

Anders sieht es für das Einbettmedium Al_2O_3 aus. Die Werte der Rechnung verlaufen nahe der negativen b^*-Achse. Der Farbeindruck ist also fast ausschließlich Blau. Dagegen sind die Ergebnisse des Experiments dicht am Weißpunkt und nahe der positiven a^*-Achse angesiedelt, was zu einem roten Farbeindruck führt. Diese starke Abweichung der Farbe sowohl in der Helligkeit als auch im Farbort kann nicht nur durch die Unterschiede in den zugrunde liegenden experimentellen und theoretischen Spektren hervorgerufen werden. Hier ist vielmehr das Modell falsch, von dem man bei den Simulationen ausgegangen ist. Denn die Partikel werden offenbar durch Austauschreaktionen mit der Matrix stark oxidiert. Hierfür spricht die Bildungenthalpie des stabilen Zirkonoxids ZrO_2, die mit $\Delta_f H^0 = 1081 \pm 1.5\,\mathrm{kJ/mol}$ bei $T = 293\,\mathrm{K}$ [60] wesentlich größer ist als die Dissoziationsenergie des Al–O-Systems, die bei $D^0 = 511 \pm 3\,\mathrm{kJ/mol}$ ($T = 298\,\mathrm{K}$) [41] liegt. Es ist daher vorstellbar, dass sich eine sehr dicke Hülle aus Oxinitrid mit einem winzigen ZrN-Kern bildet. Dadurch verschiebt sich die Resonanz in den Bereich von $1\,\mathrm{eV} < \hbar\omega_{max} < 2\,\mathrm{eV}$. Zusätzlich nimmt die Extinktion stark ab und die Interbandkante wird ausgeprägter, da der dielektrische Charakter der Partikel zunimmt. Das Spektrum der Probe wird dadurch dem eines Kantenfilters ähnlich, der einen hohen Anteil des blauen Spektralbereichs herausschneidet und insbesondere den roten Teil durchlässt (siehe hierzu auch die Rechnungen in [67]). Dies entspricht den Beobachtungen im Experiment. Ist die Oxidation der Partikel nicht gewünscht, scheint Al_2O_3 als Einbettmedium für ZrN nicht geeignet zu sein, sofern keine Schutzmaßnahmen zur Erhaltung der chemischen Zusammensetzung der Partikel getroffen werden (Umhüllung zum Schutz vor Sauerstoffdiffusion, etc.).

8.4 Beurteilung der experimentellen farbmetrischen Daten

Die farbmetrischen Analysen in den vorangegangenen zwei Kapiteln zeigen, dass sowohl TiN- als auch ZrN-Nanopartikel grundsätzlich als Farbpigmente eingesetzt werden können. Bei beiden Spezies führt die Variation der Partikel-Konzentration c_{np}, der Probendicke d und der dielektrischen Funktion des Einbettmediums ε_m zu deutlichen Farbänderungen. Experimentell reichen die erzielten Farben bei den TiN-Nanopartikeln von einem fast reinen Blau (Verlauf der Farborte entlang der negativen b^*-Achse) für die Einbettmedien MgF_2 und SiO_2 bis zu Blaugrün für Al_2O_3 und Grüngelb für TiO_2 (Abb. 8.3 und 8.5). Es muss aber bei TiO_2 darauf hingewiesen werden, dass diese Farben offenbar nur durch die Oxidation des Partikelmaterials zustande gekommen sind, da die Theorie die Farben nicht annäherend reproduzieren konnte. Die ZrN-Nanopartikelproben zeigen Farben im violetten Bereich der Farbtafel ($(a^*, -b^*)$-Quadrant). Dabei haben die Einbettmedien MgF_2, SiO_2 und Al_2O_3 hier offenbar einen geringeren Einfluss auf die Spektren und damit auf die Farborte als bei TiN. Alle Farben entwickeln sich ungefähr entlang einer gedachten Linie (Abb. 8.6).

Auf den ersten Blick fällt auf, dass bei beiden Nanopartikelmaterialien und sämtlichen Einbettmedien alle Farborte nicht weit vom Weißpunkt entfernt sind, also keine hohe Buntheit besitzen. Die höchsten Werte für a^* und b^* liegen dem Betrag nach unterhalb von 20, was ein Fünftel des für die Farbkoordinaten möglichen Maximalwertes von 100 ist (siehe Kap. 5.4). Auch bleibt die Helligkeit mit $L^* \gtrsim 40$ bei allen Messungen hoch. Dies hat zur Folge, dass die beobachteten Farben keine hohe Sättigung besitzen und als blass und wenig bunt empfunden werden. Begründet liegt dies in der Tatsache, dass die Herstellung und optische Vermessung der Proben sehr zeitaufwendig war und so mit $d \lesssim 200\,\mathrm{nm}$ nur Proben hergestellt werden konnten, die ein verhältnismäßig kleines P besitzen. In der Theorie ist aber angelegt, dass bei größeren Werten die Farben eine sehr viel höhere Sättigung erlangen können. Die Möglichkeit der Farboptimierung ist jedoch nicht nur auf der Basis des Parameters P, sondern auch durch die Modifikation des Extinktionsquerschnitts C_{ext} möglich. Beide Varianten werden im nächsten Kapitel ausführlich diskutiert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass TiN- und ZrN-Nanopartikel tatsächlich als Kandidaten für Farbpigmente betrachtet werden können. Aufgrund ihrer Oxidationsfreudigkeit sind ihre Anwendungsgebiete aber wohl hauptsächlich dort zu sehen, wo ein permanenter Kontakt mit Sauerstoff vermieden werden kann. Ansonsten besteht die Gefahr, dass aufgrund der Umwandlung der Partikel zum dielektrischen Oxinitrid die Farben ihre Farbart ändern und an Buntheit und Sättigung abnehmen.

8.5 Farboptimierung am Beispiel von TiN-Nanopartikeln

Dieses Kapitel geht der Frage nach, wie gut Farben sowohl bezüglich ihrer Helligkeit als auch bezüglich ihres Farbortes veränderbar bzw. optimierbar sind. Die verschiedenen theoretischen Möglichkeiten der Farbänderung kann man an den Ergebnissen der Diskussion in Kap. 5.5 ablesen. Sie ergeben, dass eine Farbvalenz, die von einer Nanopartikelprobe gewonnen wird, abhängig ist von

- dem Faktor $P = c_{np}d \propto vd$, der die Probeneigenschaften in Form der Partikelkonzentration c_{np} (des Volumenanteils des Partikelmaterials v) und der farbmetrisch bedeutsamen Schichtdicke d beschreibt,
- dem Extinktionsquerschnitt C_{ext}, der im Wesentlichen von der dielektrischen Funktion der Nanopartikel $\varepsilon(\omega)$ und der des Einbettmediums ε_m sowie vom Radius R abhängt,
- dem Spektrum $S(\omega)$ der Beleuchtung.

Wenn die Farbe jeweils für ein bestimmtes Partikelmaterial optimiert werden soll, gibt es eine Einschränkung: der der dielektrischen Funktion des Teilchenmaterials zugrundeliegende Massivmaterial-Beitrag wird nicht geändert. Außerdem soll im Folgenden darauf verzichtet werden, die Einflüsse des Lampenspektrums zu betrachten. Anstelle dessen seien alle Rechnungen auf die Normlichtart $D65$ (Tageslicht) bezogen.

Neben den genannten gibt es zusätzliche Parameter, die einen Einfluss auf die Farbe ausüben. Zu ihnen gehören

- die elektromagnetische Kopplung zwischen Partikeln in Aggregaten oder dichten Packungen,
- die Oxidation der Teilchen während der Herstellung, der Einbettung oder danach,
- die Teilchengrößenverteilung.

Bedeutend für die Simulationen sind die Oxidation und die Kopplung, wohingegen sich gezeigt hat, dass die Teilchengrößenverteilung bei den Nitriden der Titangruppe einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Farbvalenz hat[5]. Leider können weder die Oxidation noch die Kopplung in den Rechnungen berücksichtigt werden. Die Oxidation ist proben- und herstellungsspezifisch und muss einzeln bestimmt und modelliert werden. Dazu sind Details der Prozesse erforderlich, die aus den Experimenten nicht gewonnen werden konnten. Daher ist die folgende Diskussion auf hypothetische Modelle wie das der Oxinitridhüllen beschränkt. Die elektromagnetische Kopplung lässt sich zwar modellieren. Die Ergebnisse konnten aber aufgrund der Inkompatibilität mit dem zur Verfügung stehenden kommerziellen Programm nicht in Farbvalenzen umgerechnet werden, da der Quellcode nicht zur Verfügung stand.

Die folgenden Optimierungssimulationen untersuchen anhand von TiN-Nanopartikeln exemplarisch den Einfluss der Größen v, d, ε_m und R auf die Farbvalenz. Aus den gegebenen Gründen stützen sich

[5] Dies gilt für die in den Experimenten gefundenen relativ schmalen Teilchengrößenverteilungen. Treten bei anderen Herstellungsmethoden breitere Verteilungen auf, ist diese Aussage zu überprüfen. Es ist aber allgemein zu erwarten, dass breite Größen- und Formverteilungen zu blasseren (weniger bunten) Farben führen.

die Rechnungen auf die Mie-Theorie ohne elektromagnetische Kopplungen. Der Einfluss der Oxidation und der Teilchengrößenverteilung wird vernachlässigt. Die Partikel werden als rund angenommen.

Diese Rechnungen unterscheiden sich von den bisherigen dadurch, dass nicht Fits an die Experimente angestrebt, sondern die Wertebereiche der Parameter ausgeschöpft wurden.

8.5.1 Änderung der Farbvalenz durch Variation von P

Der Radius der Partikel beträgt $R = 3.4\,\text{nm}$ und orientiert sich an dem experimentell bestimmten Mittelwert für Proben, die mit einem Kondensationsgasfluss von $\Phi = 0.9\,\text{l/min}$ hergestellt wurden. Die dielektrische Funktion stammt aus [48] und wurde mit dem experimentell bestimmten A-Parameter von 1.36 modifiziert (siehe Kap. 6.4). In Abb. 8.8 sind die Rechnungen zur Änderung der Farbvalenz durch Modifizierung von P dargestellt. Abbildungen einiger zu den Rechnungen gehörender Farben finden sich in Anhang C.2.

Für die Abhängigkeit der Farbvalenz von der Partikelkonzentration c_{np} (Abb. 8.8 a)) wurde die zu ihr proportionale „normale“ Konzentration[6] von $c = 0.01\,\text{g/l}$ bis $c = 500\,\text{g/l}$ variiert. Dabei blieb die Schichtdicke mit $d = 0.025\,\text{cm} = 2.5 \times 10^5\,\text{nm}$ konstant. Für die zweite Simulation (Abb. 8.8 b)) wurde die Konzentration konstant bei $c = 100\,\text{g/l}$ gehalten und die Schichtdicke von $d = 10\,\text{nm}$ auf $d = 2.5 \times 10^6\,\text{nm} = 0.25\,\text{cm}$ schrittweise erhöht. In beiden Fällen waren die Partikel in SiO_2 eingebettet.

Beide Simulationen zeigen den gleichen Verlauf der Farbvalenzen mit zunehmendem Wert von vd, wie es durch die Theorie vorausgesagt und in den Experimenten bereits gefunden wurde. (Um Irritationen zu vermeiden, sei auf die verschiedenen Skalen für vd in Abb. 8.8 a) und b) hingewiesen.) Der Farbort beginnt bei $vd \approx 0$ am Weißpunkt und entwickelt sich mit abnehmender Helligkeit annähernd parallel zu $a^* = 0$. Die Farbtöne, die hier zu erwarten sind, entsprechen einem an Helligkeit abnehmendem Blau mit einem geringen, aber zunehmenden Grünanteil. Oberhalb $vd \approx 5 \times 10^3\,\text{nm}$ verändert sich die Richtung und die Farborte treten in den positiven a^*-Halbraum ein. Zudem sinkt die Helligkeit unter den Wert $L^* = 50$. Es resultieren daraus Farben, die leicht lila aussehen und eine hohe Sättigung aufweisen. Dies gilt insbesondere für die Farbvalenzen, deren Helligkeitswert L^* unterhalb von vierzig liegt. Ab einem Wert von $L^* \lesssim 10$ werden sie allerdings zunehmend dunkel und ununterscheidbar. Gleichzeitig bewegt sich der Farbort wieder Richtung Weißpunkt (besser: Unbuntpunkt). Das bedeutet, die Farbe verliert an Buntheit.

Für die Farboptimierung lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Bei TiN lassen sich nicht nur die im Experiment gefundenen blassen Blautöne, sondern auch gesättigte Farben herstellen. Man erhält sie insbesondere unterhalb eines Helligkeitswerts von $L^* \approx 40$, der als obere Schranke zu sehen ist. Unterhalb von $L^* \approx 10$ nimmt die Buntheit der Farbe wieder stark ab und sie erscheint sehr dunkel bis schwarz. Sind besonders dunkle Farben (z. B. für Autolacke) gewünscht, sind Werte bis ca. $L^* \approx 3$ auch noch akzeptabel (siehe Abb. 8.8 a)).

Als Faustregel lässt sich ableiten, dass gesättigte bunte Farben zu erzielen sind, wenn die Helligkeit den Bereich $10 \lesssim L^* \lesssim 40$ nicht verlässt. Die korrespondierenden Farborte sind dann am weitesten vom Unbuntpunkt entfernt und eine maximale Ausbeute an Buntheit ist möglich. Die dafür einzustellenden Werte für die Kombination aus Schichtdicke und Konzentration liegen zwischen $8 \times 10^3\,\text{nm} \lesssim vd \lesssim 2 \times 10^4\,\text{nm}$ (berechnet). Die experimentell bei der Sandwichmethode zu erwartenden Werte liegen dagegen ungefähr um zwei bis zweieinhalb Größenordnungen niedriger (zu dieser Problematik siehe die Diskussion in Kap. 8.2, Abschnitt *Variation des Einbettmediums*).

[6] $c = \varrho_{TiN} V c_{np}$ mit V Partikelvolumen und ϱ_{TiN} Dichte

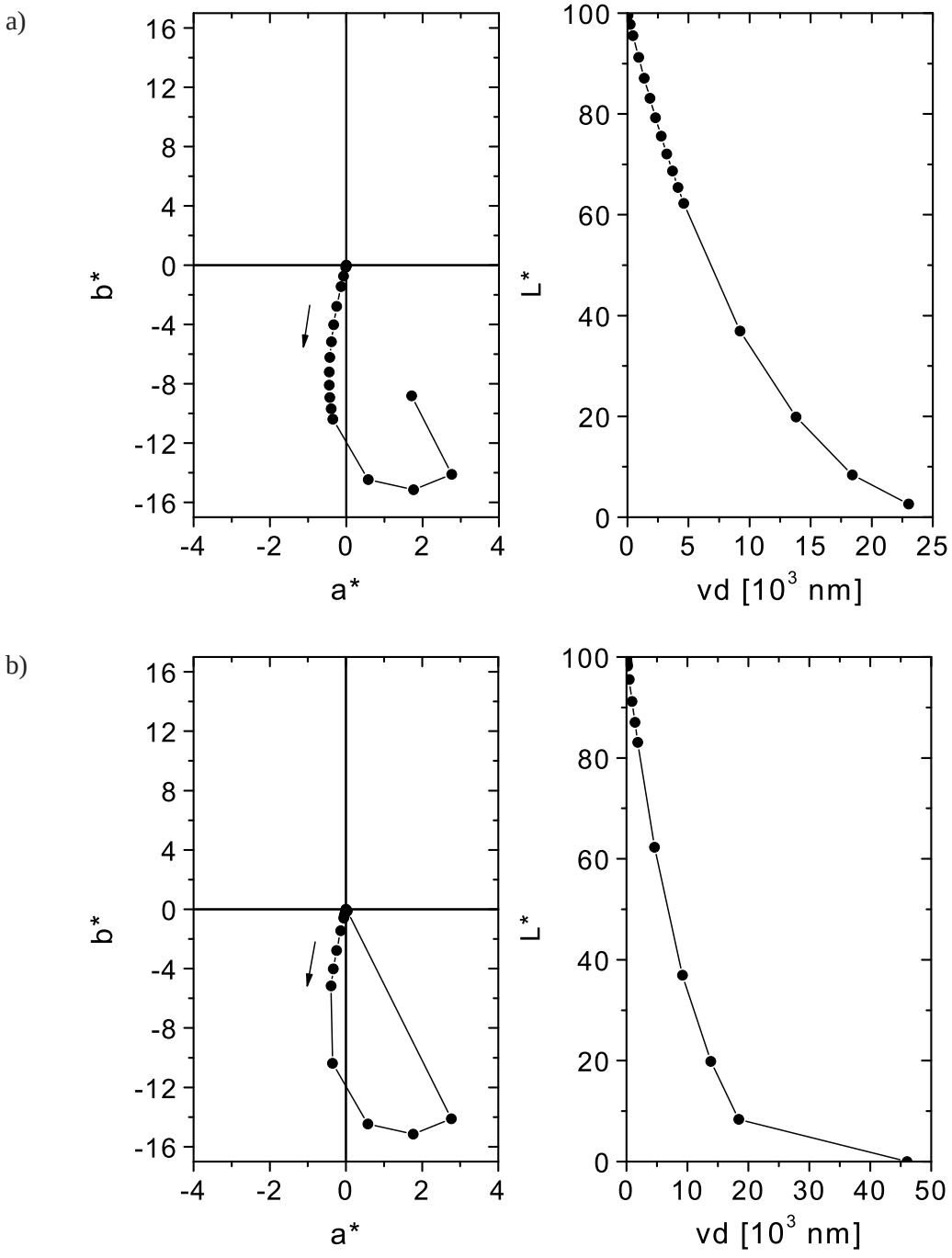


Abbildung 8.8: *Farboptimierung durch rechnerische Variation des Parameters P. (a) Variation von c bzw. v bei konstanter Schichtdicke. Die Konzentration wurde bei $d = 0.025\,cm$ von $c = 0.01\,g/l$ bis $c = 500\,g/l$ schrittweise erhöht. (b) Variation von d bei konstanter Konzentration. Die Schichtdicke wurde bei $c = 100\,g/l$ von $d = 10\,nm$ bis $d = 2.5 \times 10^6\,nm$ schrittweise erhöht. Der Partikelradius betrug beide Male $R = 3.4\,nm$, die dielektrische Funktion der Partikel stammt aus [48] und der A-Parameter beträgt 1.36. Als Einbettmedium diente SiO_2. Die Verbindungsgeraden zwischen den einzelnen Punkten sind Hilfslinien für das Auge.*

8.5.2 Änderung der Farbvalenz durch Variation von C_{ext}

Die Abhängigkeiten des optischen Extinktionsquerschnitts C_{ext} von der dielektrischen Funktion des Einbettmediums und vom Radius sind grundsätzlich verschieden voneinander. Ihre Variation führt daher auch zu unterschiedlichen Ergebnissen. Aus diesem Grund sollen im Folgenden beide Möglichkeiten der Farbveränderung getrennt voneinander diskutiert werden. Die Ergebnisse der jeweiligen Simulationen sind in Abb. 8.9 a) bzw. b) dargestellt. Abbildungen einiger zu den Rechnungen gehörender Farben finden sich in Anhang C.3.

Einbettmedium ε_m

Bis auf die dielektrische Funktion des Einbettmediums wurden alle Parameter konstant gehalten. Die dielektrische Funktion der Partikel stammt wieder aus [48] und wurde mit einem A-Parameter von 1.36 modifiziert. Die Partikel wurden als Kugeln mit einem Radius von $R = 3.4\,\text{nm}$ angenähert. Die Konzentration beträgt $c = 100\,\text{g/l}$ und die Schichtdicke ist $d = 0.025\,\text{cm}$. Für ε_m sind willkürliche Daten angenommen worden. Es wird davon ausgegangen, dass die Matrixmaterialien nicht absorbierend seien, also einen verschwindenden Imaginärteil besitzen ($\varepsilon_{m,2} \equiv 0$). Außerdem sei der Realteil konstant im gesamten sichtbaren Bereich, d.h. $\varepsilon_{m,1} = \varepsilon_m = const.$, und habe Werte zwischen 1 und 10.

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abb. 8.9 a) dargestellt. Sie zeigen einen erheblichen Einfluss des Einbettmediums auf die Farbvalenz insbesondere bei niedrigen Werten von ε_m. Zwischen $\varepsilon_m = 1.0$ und $\varepsilon_m = 1.5$ ist der Unterschied zwischen den beiden entsprechenden Farbvalenzen $\Delta E_{ab} = 9.54$ und zwischen $\varepsilon_m = 1.5$ und $\varepsilon_m = 2.0$ beträgt er $\Delta E_{ab} = 7.02$. Er nimmt zu höheren Werten stark ab, wie man deutlich an den Farborten und an der Helligkeit erkennen kann. Das liegt daran, dass bei TiN der Realteil der dielektrischen Funktion einen steilen Verlauf für $\hbar\omega \rightarrow 0\,\text{eV}$ aufweist und deshalb große Werte von ε_m nur geringe Verschiebungen der Mie-Resonanz zu kleineren Photonenenergien bewirken (siehe hierzu Abb. 6.2 und Gl. 4.29). In dem Bereich kleiner ε_m ist der Verlauf von $\varepsilon_1(\omega)$ jedoch relativ flach, was eine ausgeprägte Wanderung des Peaks nach sich zieht.

Die Farbvalenz der in ein Medium mit $\varepsilon_m = 1$ (z. B. Luft oder Vakuum) eingebetteten Partikel liegt bei $(L^*, a^*, b^*) = (79.55, 1.118, -5.335)$. Von da aus verläuft der Farbort in einem ausgeprägten Bogen auf den negativen a^*-Halbraum zu, der bei $\varepsilon_m \approx 2.0$ erreicht wird. Die Entfernung zum Weißpunkt und damit die Buntheit nimmt zu, bis die Farborte ab $\varepsilon_m = 4.0$ wieder näher an den Ursprung heranrücken. Ab hier sind die farblichen Änderungen ΔE_{ab} zwischen den errechneten Farbvalenzen nur noch klein.

Interessant ist die Tatsache, dass die Helligkeit mit zunehmender Schichtdicke allmählich wieder zunimmt, nachdem sie bei $\varepsilon_m \approx 5$ die Talsohle durchschritten hat (siehe Abb. 8.9). Dieser Effekt lässt sich dadurch erklären, dass das Absorptionsmaximum des Spektrums aufgrund des zunehmenden ε_m langsam aus dem sichtbaren Spektralbereich herausgedrängt wird (nicht dargestellt), wodurch in einem breiteren Bereich Strahlung transmittiert wird und die Helligkeit zunimmt.

Für die Optimierung kann man lernen, dass die Möglichkeiten der Farbänderung durch die Verwendung bestimmter Einbettmedien stark von der dielektrischen Funktion des Partikelmaterials abhängen. Ihr Verlauf insbesondere im Realteil ist ausschlaggebend. Bei Materialien, die einen Drude-ähnlichen Verlauf in $\varepsilon_1(\omega)$ nehmen, lassen sich die größten farblichen Veränderungen im Bereich kleiner Brechungsindizes erzielen, wohingegen im hochbrechenden Bereich kaum Auswirkungen zu erkennen sein werden.

Die Auswahl des Einbettmittels für reale Farben und Lacke ist allerdings dadurch zusätzlich erschwert, dass eine langzeitige Stabilität gegeben sein muss und keine chemischen Reaktionen zwischen den Partikeln und der Matrix selbst oder der Umgebungsluft auftreten dürfen.

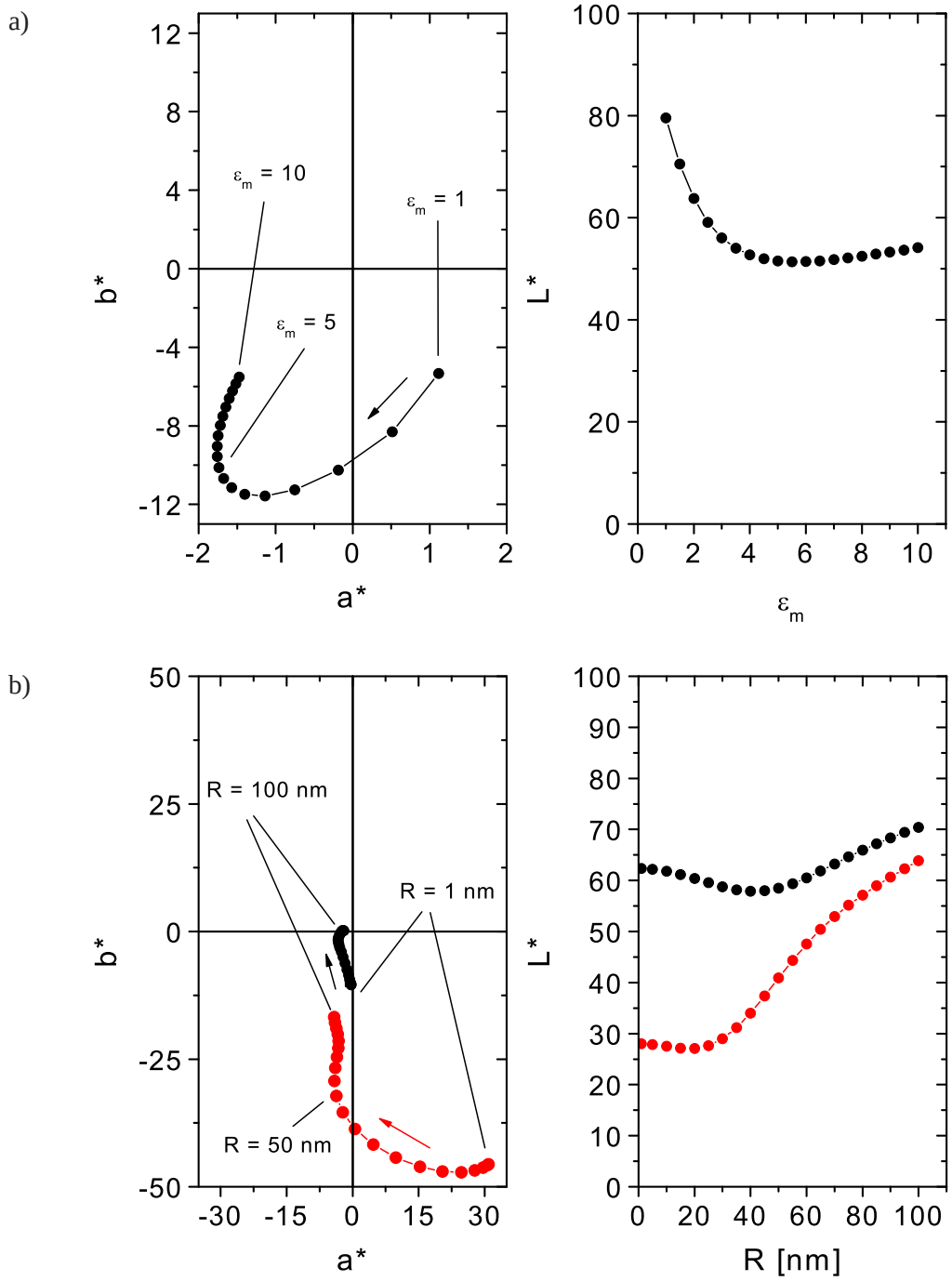


Abbildung 8.9: *Farboptimierung durch rechnerische Variation des Extinktionsquerschnitts C_{ext}. (a) Variation der dielektrischen Funktion ε_m des Einbettmediums bei konstantem P und $R = 3.4\,$nm. Die Konzentration betrug $c = 100\,$g/l und die Schichtdicke $d = 0.025\,$cm. Die dielektrische Funktion für die Partikel stammt aus [48], und der A-Parameter beträgt 1.36. Verwendet wurden willkürlich ausgesuchte Werte für das Einbettmedium, die zwischen $\varepsilon_m = 1$ und $\varepsilon_m = 10$ lagen. (b) Variation von R bei konstantem P und ε_m. Die Konzentration betrug $c = 100\,$g/l, und die Schichtdicke $d = 0.025\,$cm. Die Partikel sind in SiO_2 eingebettet. Es wurden zwei Rechnungen durchgeführt. Die erste (schwarz) mit einem A-Parameter von $A = 1.36$ und die zweite (rot) mit $A = 0$.*

Radius R

Die Modellierung der Farbänderung durch Veränderung des Radiuses bringt Probleme mit sich. Es ist nicht bekannt, wie sich der A-Parameter und damit die Dämpfung der Elektronen mit dem Teilchenradius verändert. Im Prinzip ist dieses Problem nur durch Fits gemessener optischer Spektren zu lösen.

Die experimentellen Möglichkeiten, um den A-Parameter über einen weiten Bereich von Radien zu bestimmen, sind mit der Apparatur LUCAS gering, da die derzeitige Konfiguration im Durchschnitt nur Teilchenradien für TiN-Partikel bis ungefähr 5-7 nm zulässt. Aus diesem Grund sind bei der nun folgenden Optimierung zwei verschiedene Rechnungen durchgeführt worden, die die beiden Extreme ($A = 1.36 = const.$ und $A = 0$) behandeln. Die Wahrheit liegt zwischen den beiden, kann aber nicht genauer bestimmt werden.

Die erste Simulation (schwarze Kurve in Abb. 8.9 b)) wurde mit dem im Experiment bestimmten $A = 1.36$ durchgeführt. Bei der zweiten (rote Kurve in Abb. 8.9 b)) wurde die dielektrische Funktion nicht gedämpft. Es wurden die Standardwerte für die Konzentration ($c = 100$ g/l) und Schichtdicke ($d = 0.025$ cm) zugrunde gelegt. Als Einbettmaterial diente wieder SiO_2. Der Radius der Teilchen wurde von $R = 1$ nm schrittweise in Abständen von 5 nm auf $R = 100$ nm erhöht.

Man erkennt auf den ersten Blick klare Unterschiede zwischen den beiden Rechnungen für $A = 0$ und $A = 1.36$. Die Partikel ohne zusätzliche Dämpfung weisen durchweg eine größere Buntheit auf, als das bei denen mit $A = 1.36$ der Fall ist. Außerdem überstreichen die Farborte bei zunehmendem Radius einen wesentlich größeren Bereich der a^*b^*-Ebene und wechseln von Purpur zu einem blauen Farbeindruck mit geringer Beimischung von Grün. Die Farborte der Partikel mit Dämpfung befinden sich dagegen vergleichsweise dicht am Weißpunkt und verändern sich von Blau zu einem blassen Grün.

Die Helligkeit unterscheidet sich ebenfalls signifikant bei beiden Proben. Aufgrund starker größeninduzierter Peak-Verschiebungen ist die Veränderung bei der roten Kurve groß. L^* nimmt von ~ 28 für $R = 1$ nm auf fast 65 bei $R = 100$ nm zu. Bei den gedämpften Partikeln ist die Zunahme von $L^* \approx 59$ im Minimum bei $R = 40$ nm auf $L^* = 70$ für $R = 100$ nm kleiner.

Die geringe Variation bei den Partikeln mit Dämpfung ist darin begründet, dass die Resonanz wesentlich flacher verläuft und die Interbandkante eine sehr große Rolle spielt. Die Absorption im Sichtbaren ist dadurch stark reduziert und spektral verbreitert, was die vergleichsweise geringe Buntheit und Helligkeit ausmacht. Änderungen im Spektrum wirken sich in diesem Fall nur geringfügig auf die Farbvalenz aus.

Kapitel 9

Theoretische Grundlagen des Magnetismus in Nanopartikeln

Magnetismus in kleinen Teilchen ist seit mehreren Jahrzehnten Gegenstand der Forschung. Trotzdem sind viele Effekte immer noch nicht verstanden bzw. quantitativ beschrieben und nur eine überschaubare Anzahl von Materialien ist erforscht. Auch treten immer neue Effekte insbesondere beim Übergang zu immer kleineren Strukturen auf.

Dieses Kapitel soll einen Einblick in den Magnetismus von festkörperähnlichen ($\langle 2R \rangle \gtrsim 3\,\mathrm{nm}$) Nanopartikeln geben, die Gegenstand der magnetischen Untersuchungen dieser Arbeit sind. Dazu wird zunächst ein Überblick über die im ausgedehnten Festkörper vorkommenden Effekte gegeben (Kap. 9.1), woraufhin dann die bei Nanopartikeln zu erwartenden Effekte des Superparamagnetismus und des Exchange Bias diskutiert werden (Kap. 9.2 und 9.3).

9.1 Übersicht über den Magnetismus in Festkörpern

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Formen des Magnetismus in Festkörpern, allerdings beschränkt auf die Phänomene, die für die Beschreibung und das Verständnis der an den Nickel-Nanopartikeln untersuchten Effekte nötig sind. Er ist daher in keinem Falle vollständig.

9.1.1 Ungeordneter Magnetismus

Diamagnetismus

Diamagnetische Stoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie ein verschwindendes Spinmoment besitzen, da alle Energieniveaus vollständig mit jeweils einem *spin up*- und einem *spin down*-Elektron besetzt sind und sich somit der Gesamtspin zu Null addiert. Das magnetische Moment in einem äußeren Magnetfeld wird allein durch die atomaren Bahnmomente getragen, die um das angelegte Feld präzedieren. Dabei ist die Präzessionsbewegung entsprechend der Lenzschen Regel antiparallel zum Feld gerichtet [76, 77] und schwächt dieses.

Diamagnetismus von Isolatoren Durch quantenmechanische Rechnungen ergibt sich für das magnetische Moment $\boldsymbol{m}$ eines Atoms im Kristall die von Langevin gefundene Gleichung [76, 77]

$$\boldsymbol{m} = -\frac{Ze^2 \left\langle r^2 \right\rangle}{6m_e} \boldsymbol{B}.$$

$\langle r^2 \rangle$ ist der quantenmechanisch zu berechnende mittlere Abstand zwischen den Elektronen und dem Atomkern, Z die Anzahl der Elektronen und m_e die Elektronenmasse. Die Magnetisierung $\boldsymbol{M}$ eines homogenen Festkörpers ist damit

$$\boldsymbol{M} = N_a \boldsymbol{m} = -\frac{N_a Z e^2 \langle r^2 \rangle}{6 m_e} \boldsymbol{B}.$$

N_a bezeichnet die Anzahl der (gleichartigen) Atome pro Volumeneinheit.

Für die Unterscheidung der einzelnen magnetischen Erscheinungsformen hat es sich eingebürgert, die magnetische Suszeptibilität anzugeben. Sie stellt die Proportionalitätskonstante zwischen dem äußeren Feld und der dadurch hervorgerufenen Magnetisierung dar und ist definiert als [76]

$$\chi = \mu_0 \frac{d\boldsymbol{M}}{d\boldsymbol{B}} \tag{9.1}$$

mit der magnetischen Feldkonstanten $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Vs/(Am).

Für diamagnetische Isolatoren ist χ negativ und weitgehend vom Feld und von der Temperatur unabhängig:

$$\chi^i_{dia} = -\mu_0 \frac{N_a Z e^2 \langle r^2 \rangle}{6 m_e} \tag{9.2}$$

Ihre Größenordnung liegt bei $\chi^i_{dia} \approx -10^{-6}$ [77]. Typische Vertreter sind die Edelgase.

Diamagnetismus von Metallen Metalle zeigen neben paramagnetischem (siehe unten) auch diamagnetisches Verhalten, das außer durch die an den Atomen lokalisierten Elektronen vor allem durch die delokalisierten Leitungselektronen nahe der Fermi-Kante verursacht wird. Diese werden aufgrund der Lorentz-Kraft auf Spiralbahnen gezwungen, deren Radius vom anliegenden Feld abhängt. Ihre Bewegung ist die eines zweidimensionalen Oszillators, dessen Energie gequantelt ist. Die zugehörige positive Suszeptibilität ergibt sich nach Landau zu [76]

$$\chi^m_{dia} = \mu_0 \frac{N_e \mu_B^2}{E_F}.$$

N_e ist die Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit und E_F die Fermi-Energie. $\mu_B = e\hbar/2m_e = 9.2740 \times 10^{-24}$ J/T ist das kleinste mögliche magnetische Dipolmoment und wird als Bohrsches Magneton bezeichnet.

Die gesamte diamagnetische Suszeptiblität eines Metalls ergibt sich unter Berücksichtigung der lokalisierten und delokalisierten Elektronen zu

$$\chi_{dia} = \chi^i_{dia} + \chi^m_{dia} = \mu_0 \left(\frac{N_e \mu_B^2}{E_F} - \frac{N_a Z e^2}{6 m_e} \langle r^2 \rangle \right). \tag{9.3}$$

Repräsentanten rein diamagnetischer Metalle sind Cu, Ag, Au und Pb. Bei ihnen ist der vorhandene Paramagnetismus der Leitungselektronen durch den Diamagnetismus überkompensiert.

Paramagnetismus

Im Gegensatz zu diamagnetischen Stoffen haben die Atome paramagnetischer Materialien einen von Null verschiedenen Gesamtspin $\boldsymbol{S}$. Das magnetische Moment wird nicht nur von den Bahn-, sondern im Wesentlichen auch von den Spinmomenten getragen. Man unterscheidet drei Arten von Paramagneten, deren Aufbau und Temperaturabhängigkeit grundsätzlich voneinander verschieden sind:

Paramagnetische Salze Der Paramagnetismus dieser Ionenkristalle wird durch die lokalisierten Gitterelektronen verursacht. Sie sind entsprechend der Hundschen Regeln in den Orbitalen verteilt. Bei unvollständig gefüllten Schalen führt dies zu einem nicht verschwindenden Gesamtspin, der über den Gesamtdrehimpuls $\boldsymbol{J}$ zum magnetischen Moment

$$\boldsymbol{m} = -g\mu_B \boldsymbol{J}$$

des Atoms beiträgt. g ist der Landé-Faktor, der als

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

definiert ist [77].

Die bei endlichen Temperaturen statistisch ausgerichteten atomaren magnetischen Momente sind in einem von außen angelegten $\boldsymbol{B}$-Feld bestrebt, sich parallel zu ihm auszurichten. Hiergegen wirkt jedoch die ungeordnete Bewegung aufgrund der im System gespeicherten thermischen Energie, so dass eine vollständige Ausrichtung erst bei hohen Feldern oder geringen Temperaturen stattfindet. Die Magnetisierung verhält sich damit quantenmechanisch gesehen entsprechend der Brillouin-Funktion [77]. In der Näherung kleiner Felder ergibt sie sich zu

$$\boldsymbol{M} \approx N_a \frac{g^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} \boldsymbol{B}.$$

Die Suszeptibilität ist stark temperaturabhängig und folgt dem Curie-Gesetz [76]

$$\chi_{para}^{(1)} = \chi_0 + \mu_0 N_a \frac{g^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} = \chi_0 + \frac{C}{T} \tag{9.4}$$

χ_0 ist ein konstanter additiver Term und $k_B = 1.38066 \times 10^{-23}$ J/K die Boltzmann-Konstante. C wird als Curie-Konstante bezeichnet.

Vertreter paramagnetischer Salze sind unter anderem die Ionenkristalle der Übergangs- oder der Seltenerdmetalle.

Paramagnetische Metalle Metalle mit allein paramagnetischen Eigenschaften zeichnen sich dadurch aus, dass bei ihnen keine geordneten Spinstrukturen (z. B. Ferromagnetismus) auftreten. Das magnetische Moment wird durch die Leitungselektronen getragen, die bis zur Fermi-Energie jeweils paarweise die Leitungsbandzustände besetzen. Wird ein äußeres Magnetfeld angelegt, ändert sich die Energie der Elektronen nahe der Fermi-Kante je nach Eigendrehimpulsrichtung: Bei paralleler Stellung zu $\boldsymbol{B}$ erniedrigt sie sich um $\mu_B B$, wohingegen sie sich bei einer antiparallelen Stellung um $\mu_B B$ erhöht. Durch Ausgleich der Besetzungsniveaus unterhalb E_F nimmt die Anzahl der zum Feld parallel stehenden Spins zu und ein effektives magnetisches Moment entsteht (Abb. 9.1) [76, 77].

Beschrieben wird dieser Vorgang durch die temperaturunabhängige Magnetisierung des freien Elektronengases [77]

$$\boldsymbol{M} = \mu_B^2 D(E_F) \boldsymbol{B},$$

aus der sich die Pauli-Suszeptibilität

$$\chi_{para}^{(2)} = \mu_0 \mu_B^2 D(E_F) = \mu_0 \mu_B^2 \frac{3N_e}{2E_F} \tag{9.5}$$

ergibt. $D(E_F) = 3N_e/2E_F$ ist die Zustandsdichte der Elektronen an der Fermi-Kante für ein freies Elektronengas. Der Wert von $\chi_{para}^{(2)}$ liegt in der Größenordnung von 10^{-6}. Metalle, die sich paramagnetisch verhalten, sind z. B. die Übergangsmetalle (mit nicht abgeschlossenen Elektronenschalen) und die Alkalimetalle [77].

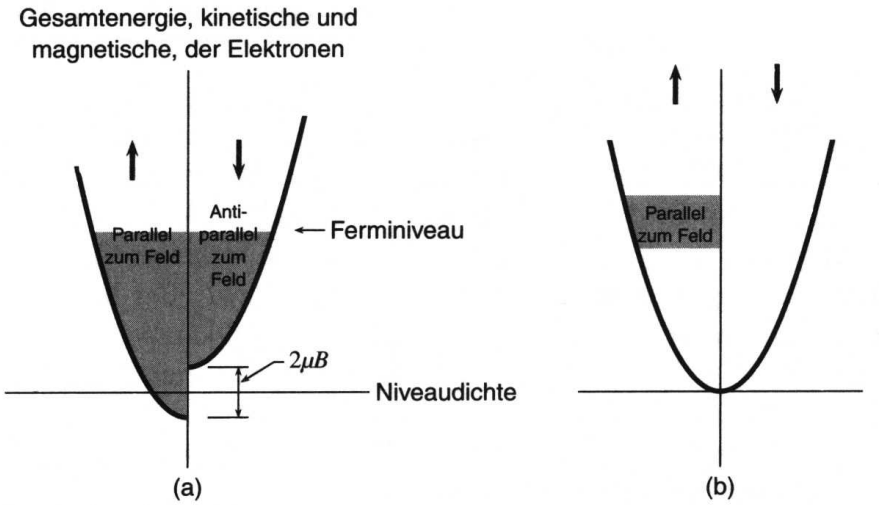


Abbildung 9.1: *Skizze zum Paramagnetismus in Metallen. (a) Aufgrund des angelegten Feldes wird die Energie der Elektronen mit antiparalleler Spinstellung um $\mu_B B$ angehoben und die der parallel ausgerichteten um den gleichen Betrag abgesenkt. (b) Es kommt zum Ausgleich der Energieniveaus und zu einem Überschuss parallel zum Feld ausgerichteter Spins. (aus [77])*

Spingläser Als Spingläser werden verdünnte Legierungen von magnetischen Atomen in einer diamagnetischen Matrix bezeichnet, wie z. B. CuMn, AgMn oder AuFe. In ihnen existiert keine langreichweitige Spinordnung, weshalb diese Materialklasse ebenfalls zu den Paramagneten gezählt wird [76].

Die Legierungen zeichnen sich dadurch aus, dass unterhalb einer sogenannten Einfriertemperatur T_f die Spins in weitgehend fester, statistischer Ausrichtung verharren. Das temperaturabhängige magnetische Verhalten hängt stark davon ab, wie das Experiment durchgeführt wird. Wird während des Einkühlens ein Feld angelegt, so beobachtet man beim Erwärmen in einem konstanten magnetischen Messfeld eine hohe, fast konstante Suszeptibilität, die auch als Gleichfeldsuszeptibilität χ_{dc} bezeichnet wird. Frieren jedoch die Spins ohne Feld ein, so wird eine ansteigende, geringere, sogenannte Wechselfeldsuszeptibilität χ_{ac} beobachtet, die mit der Temperatur bis T_f ansteigt [78]. Oberhalb von T_f verhalten sich die Spingläser entsprechend dem Curie-Weiß-Gesetz [76]

$$\chi^{(3)}_{para} = \frac{C}{T - T_f}. \tag{9.6}$$

9.1.2 Geordneter Magnetismus

Bei Materialien, die geordnete magnetische Strukturen aufweisen, existiert im Gegensatz zu den Paramagneten unter bestimmten Gegebenheiten ohne äußeres Magnetfeld eine spontane Magnetisierung, die durch eine langreichweitige Kopplung der Elektronenspins hervorgerufen wird. Man unterscheidet insgesamt sechs verschiedene Formen geordneter Spinstrukturen (für Näheres siehe [76]). Für diese Arbeit sind allerdings nur der Ferro- und der Antiferromagnetismus von Bedeutung, weshalb sich die Betrachtungen im Folgenden nur auf sie beschränken.

Ursache für die Kopplung der Spins und die damit verbundene Ausrichtung ist die Heisenbergsche Austauschenergie. Sie wird im einfachsten Fall mit dem Hamilton-Operator

$$\hat{H}_A = -2J_{ij}\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j$$

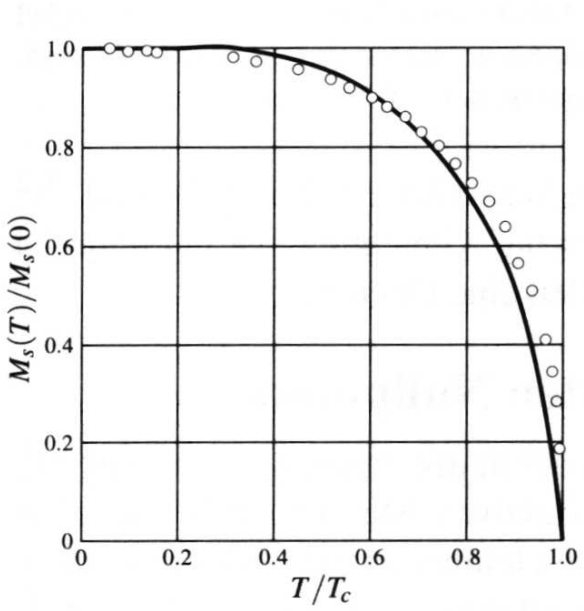


Abbildung 9.2: *Verlauf der spontanen Magnetisierung bei Ferromagneten, hier: Nickel. Die durchgezogene Kurve zeigt den theoretischen Verlauf. Die Punkte sind experimentelle Daten. (aus [77])*

beschrieben, kann aber in realen Systemen wesentlich komplizierter aussehen [76]. J_{ij} ist das Austauschintegral zweier Elektronen i und j und $\boldsymbol{S}_i$, $\boldsymbol{S}_j$ sind deren Spinoperatoren. Bei einem positiven Austauschintegral $J > 0$ handelt es sich um eine ferromagnetische, bei $J < 0$ um eine antiferrormagnetische Kopplung [76].

Ferromagnetismus

In ferromagnetischen Stoffen führt die Austauschwechselwirkung zur parallelen Ausrichtung der Spins unterhalb einer Ordnungstemperatur T_C, die ferromagnetische Curie-Temperatur genannt wird. Es kommt zur Bildung der spontanen Magnetisierung $\boldsymbol{M}_{sp}(T) > 0$, deren Verlauf (Abb. 9.2) durch das Blochsche $T^{3/2}$-Gesetz beschrieben wird [77]:

$$\frac{M_{sp}(0) - M_{sp}(T)}{M_{sp}(0)} = AT^{3/2} \tag{9.7}$$

A ist eine Konstante und es gilt $M_{sp}(T) = |\boldsymbol{M}_{sp}(T)|$.

Bei $T = T_C$ verschwindet die spontane Magnetisierung in einem Phasenübergang 2. Ordnung. Es kommt dabei zu Fluktuationen im Spinsystem. Die magnetischen Eigenschaften in dieser Übergangszone werden durch eine Potenzbeziehung mit kritischem Exponenten [76] gut beschrieben:

$$\chi(T) = \frac{1}{|T - T_C|^{\gamma}}$$

γ ist der kritische Exponent.

Oberhalb der Curie-Temperatur zeigt der Ferromagnet paramagnetisches Verhalten und die Suszeptibilität folgt dem Curie-Weiß-Gesetz

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T - T_C}. \tag{9.8}$$

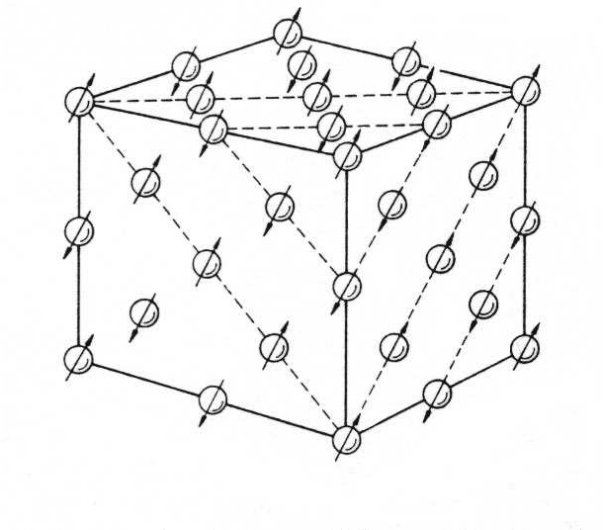


Abbildung 9.3: *Spinausrichtung in einem Antiferromagneten unterhalb der Ordnungstemperatur T_N. Hier: Das Gitter der Mangan-Atome ein einem MnO-Kristall. Die Sauerstoffatome sind nicht gezeichnet (ihr magnetisches Moment ist 0). (aus [76])*

Repräsentanten ferromagnetischer Stoffe sind unter anderem die 3d-Übergangsmetalle, wie Fe, Co, Ni, und die 4f-Seltenerdmetalle. Beide Materialgruppen zeigen nach außen ein ähnliches magnetisches Verhalten, obwohl sie sehr unterschiedliche Elektronenkonfigurationen aufweisen. Einen kurzen Überblick hierzu gibt zum Beispiel [76].

Antiferromagnetismus

Im Gegensatz zum Ferromagneten richten sich die Spins in antiferromagnetischen Stoffen unterhalb der Ordnungstemperatur T_N (Néel-Temperatur) antiparallel aus ($J_{ij} < 0$). Dabei existieren im Festkörper zwei Untergitter, auf denen jeweils Elektronen mit gleicher Spinrichtung angeordnet sind (siehe Abb. 9.3).

Die aus der Ausrichtung der Spins entstehende spontane Magnetisierung $\boldsymbol{M}_{sp}(T)$ der jeweiligen Untergitter produziert in einem perfekten Kristallgitter nach außen kein magnetisches Moment, da sich die Spins gegenseitig vollständig aufheben. In realen Gittern ist sie allerdings ungleich Null, da in ihnen Gitterfehler, Fehlstellen und/oder Fremdatome eingebaut sind, die zu einer unvollständigen Kompensation der Spins führen. Beiträge können auch von den Probenoberflächen erzeugt werden.

Wird ein Antiferromagnet einem äußeren Feld ausgesetzt, entsteht eine stark richtungsabhängige effektive Magnetisierung $\boldsymbol{M}(T)$. Steht das Feld senkrecht zu $\boldsymbol{M}_{sp}(T)$, dann vollführen die Spins beider Untergitter abhängig von dessen Stärke eine Drehung in seine Richtung und die magnetische Suszeptibilität $\chi_{\perp}(T)$ ist fast konstant. Ist das Feld jedoch entlang der spontanen Magnetisierung gerichtet, dann ist es für die antiparallel gestellten Spins energetisch günstiger, in die parallele Ausrichtung überzugehen. Mit zunehmender Temperatur klappen deshalb immer mehr von ihnen um und die Parallelsuszeptibilität $\chi_{\parallel}(T)$ steigt an. Am Punkt der Néel-Temperatur vereinen sich die beiden Äste von $\chi(T)$ (siehe Abb. 9.4).

Oberhalb von T_N wird das magnetische Verhalten durch ein Curie-Weiß-Gesetz beschrieben:

$$\chi(T) = \frac{2C}{T + \Theta} \tag{9.9}$$

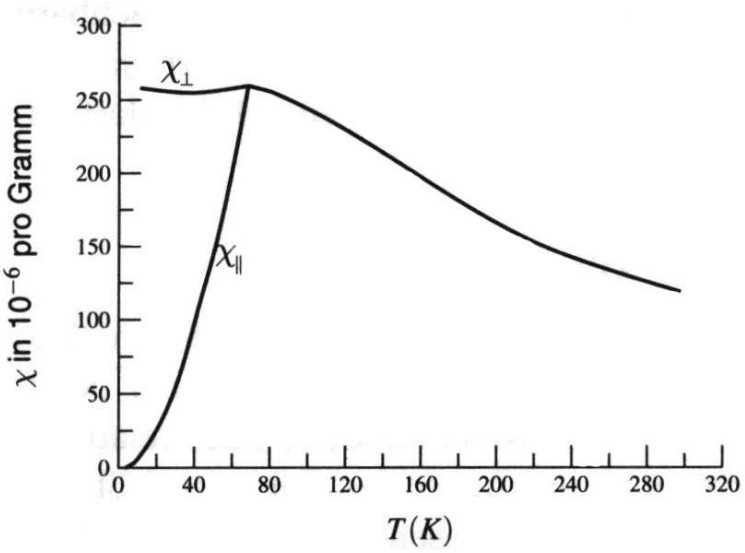


Abbildung 9.4: *Verlauf der Suszeptibilität eines Antiferromagneten, hier: MnF_2 (aus [77])*

Θ ist die Temperatur des Phasenübergangs zweiter Ordnung *paramagnetisch* $\leftrightarrow$ *antiferromagnetisch* und ist in der Theorie gleich der Ordnungstemperatur T_N. Im Experiment weicht Θ aber zumeist stark von T_N ab [77].

Antiferromagnetische Stoffe sind die Verbindungen der Übergangselemente (z. B. Mn, Ni) mit F, O, Cl, S, usw.

Kristallanisotropie

In ferromagnetischen Einkristallen kann man eine ausgeprägte Anisotropie sowohl der Magnetisierungskurven als auch der Domänenstruktur (siehe unten) beobachten, die durch die sogenannte magnetische Kristallenergie bzw. Kristallanisotropieenergie verursacht wird [76, 77]. Sie beruht auf der Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen, durch die bei der Drehung der über die Austauschenergie verbundenen Spins ein Drehmoment auf die Bahnmomente ausgeübt wird, wodurch diese sich simultan mitdrehen. Das führt bei anisotropen Elektronenverteilungen zur Änderung der Überlappung der Orbitale benachbarter Atome und damit zur Änderung der gesamten Kristallenergie.

Die Kristallanisotropieenergie E_K ist aus Symmetriegründen eine quadratische Funktion der Richtungskosinus[1] γ_i. Für kubische Kristalle, wie z. B. Nickel, gilt für ihre Dichte

$$F_K = \frac{E_K}{V} = K_0 + K_1\left(\gamma_1^2\gamma_2^2 + \gamma_1^2\gamma_3^2 + \gamma_2^2\gamma_3^2\right) + K_2\gamma_1^2\gamma_2^2\gamma_3^2 + \ldots \tag{9.10}$$

V ist das Bezugsvolumen. Die K_i sind temperaturabhängig und werden als Anisotropiekonstanten bezeichnet. Ihr Vorzeichen wird durch die magnetisch weiche Richtung (Richtung der bevorzugten Spin-

[1] Dividiert man einen Vektor durch seinen Betrag, erhält man einen Vektor der Länge 1, dessen Komponenten durch Kosinusse dreier Winkel $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z \in [0, \pi]$ dargestellt werden können. Der Richtungskosinus in x-Richtung ist in einem kartesischen Koordinatensystem definiert als

$$\cos\alpha_x = \left(x^{(2)} - x^{(1)}\right)/l_e \equiv \gamma_x$$

mit

$$l_e = \sqrt{\left(x^{(2)} - x^{(1)}\right)^2 + \left(y^{(2)} - y^{(1)}\right)^2 + \left(z^{(2)} - z^{(1)}\right)^2},$$

wobei (1) und (2) zwei unterschiedliche Koordinanten entlang des Vektors bezeichnen (normalerweise Anfangs- und Endpunkt). Für die y- und z-Richtung gilt entsprechendes.

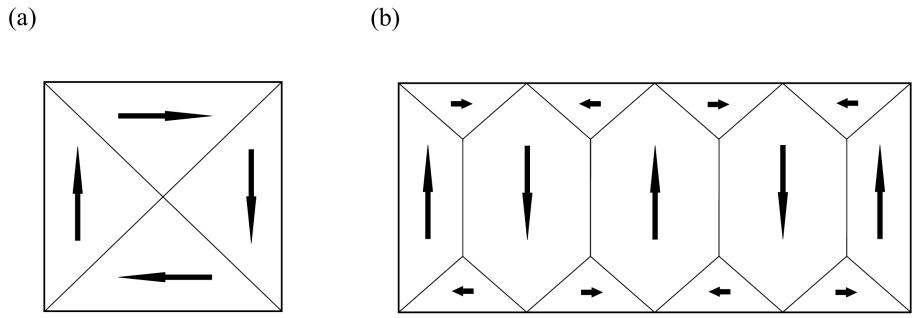


Abbildung 9.5: *Einfluss der Probengeometrie auf die Domänenstruktur. (a)* $90\,^{\circ}$*-Ausrichtung der Magnetisierungen in einem kleinen kubischen Kristall (b) lamellare Anordnung im Inneren und Bildung von Abschlussstrukturen (Landau-Lifschitz-Strukturen) an der Oberfläche bei einer ausgedehnten Probe (aus [18] bzw. [76])*

ausrichtung im feldfreien Fall) festgelegt, welche z. B. bei Nickel die Raumdiagonale der kubischen Einheitszelle ist. Die Werte der Anisotropiekonstanten bewegen sich in der Größenordnung zwischen $10\,\mathrm{J/m^3}$ für amorphe Legierungen über 10^3 - $10^5\,\mathrm{J/m^3}$ für weichmagnetische Materialien (Übergangsmetalle) bis hin zu $10^7\,\mathrm{J/m^3}$ für hartmagnetischen Stoffe (intermetallische Verbindungen).

Für uniaxiale Materialien, wie z. B. Cobalt [79], vereinfacht sich der Ausdruck für E_K. Er kann hier geschrieben werden als [80]

$$E_K \approx KV \sin^2(\theta)\,, \tag{9.11}$$

wobei K die Anisotropiekonstante und V das Bezugsvolumen ist. Unter θ versteht man hier den Winkel zwischen der leichten Achse der Magnetisierung, also dem Energieminimum, und der aktuellen Ausrichtung der magnetischen Momente.

Domänen und Domänenwände

Ferromagnetische Stoffe haben ohne angelegtes Feld unterhalb von T_C ein nicht verschwindendes magnetisches Moment nach außen. Es ist mit einem Streufeld verbunden, das im Prinzip in den Außenraum hinausreichen würde, was energetisch ungünstig ist. Im Bestreben, die Streufeldenergie abzusenken, bilden sich jedoch homogen magnetisierte Bereiche (Domänen), in denen die spontane Magnetisierung parallel zu einer der magnetisch leichten Achsen verläuft. Die Ausrichtung der einzelnen Domänen ist dabei über alle möglichen Einstellungen verteilt, was bei einachsigen Kristallen zur starken Reduzierung des Streufeldes und bei mehrachsigen (z. B. Nickel) zur vollständigen Streufeldfreiheit führen kann. Beeinflusst wird die Anordnung der Domänen dabei nicht nur vom Streben nach Minimierung des Streufeldes, sondern auch von der Probengeometrie und einer Reihe anderer Faktoren. Sie bestimmen zusammen den energetisch günstigsten Zustand. Charakteristische (schematische) Strukturen zeigt Abb. 9.5.

Theoretisch wird die Bereichsbildung durch die Theorie des Mikromagnetismus beschrieben, die hauptsächlich von Landau und Lifschitz sowie Brown entwickelt wurde. Sie beschreibt die Ausrichtung des Vektors der spontanen Magnetisierung als Funktion des Ortes $\boldsymbol{r}$, der Zeit t und des angelegten Magnetfeldes $\boldsymbol{B}$. Der Vektor ergibt sich aus dem Minimum der freien Enthalpie [76]

$$G = F - \int \boldsymbol{M}_{sp} \cdot \boldsymbol{B}\, d^3r. \tag{9.12}$$

Der erste Term steht für die freie Energie, die sich wie folgt darstellen lässt:

$$F = \int \left(F'_A + F'_{streu} + F'_K + F'_M\right)\, d^3r$$

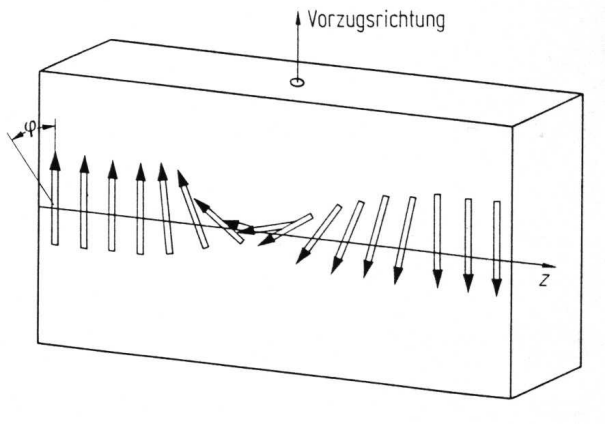


Abbildung 9.6: *Rotation der Spins und damit der spontanen Magnetisierung in einer Bloch-Domänenwand (aus [76])*

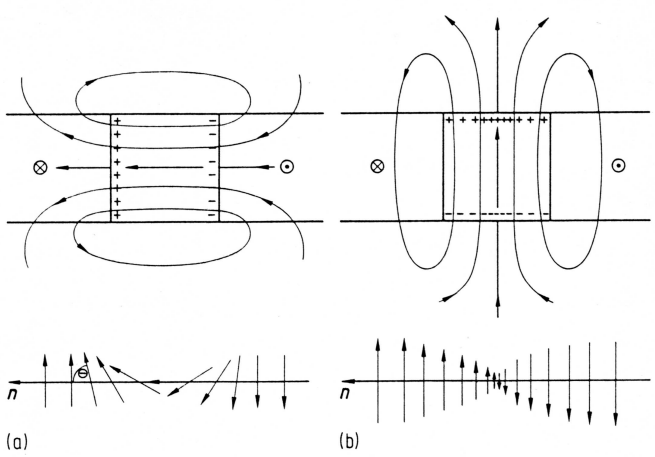


Abbildung 9.7: *Verlauf von Streufeld und Magnetisierung bei Bloch- und Néel-Wänden: (a) Néel-Wand mit magnetischen Volumenladungen, (b) Bloch-Wand mit magnetischen Oberflächenladungen (aus [76])*

F'_A ergibt sich aus der Heisenbergschen Austauschenergie, F'_{streu} entspricht der Streufeldenergie, F'_K ist die magnetische Kristallanisotropie (Gl. 9.10 oder 9.11) und F'_M die magnetoelastische Kopplungsenergie. Der Integrand des zweiten Terms in Gl. 9.12,

$$F'_{stat} = -\boldsymbol{M}_{sp} \cdot \boldsymbol{B},$$

ist die magnetostatische Energiedichte der spontanen Magnetisierung $\boldsymbol{M}_{sp}$ im Feld $\boldsymbol{B}$.

Getrennt werden die Domänen durch die Domänenwände. In einem ausgedehnten Festkörper handelt es sich dabei um die streufeldfreien Bloch-Wände, die genau entlang der Winkelhalbierenden zwischen den Magnetisierungsrichtungen benachbarter Bereiche verlaufen (siehe auch Abb. 9.5) und oftmals mit niedrigindizierten Netzebenen des Kristalls zusammenfallen. Innerhalb der Wände kommt es zur Drehung der spontanen Magnetisierung von der Richtung des einen in die des benachbarten Bereichs (Abb. 9.6). Die Wanddicke δ_B hängt dabei von der Austauschenergie und der Kristallanisotropieenergie ab. Typische Werte für elementare Ferromagneten bewegen sich im Bereich von einigen zehn bis einigen hundert Nanometern. Beispiele sind Cobalt mit $\delta_B = 16\,\text{nm}$ und Nickel mit $\delta_B = 100\,\text{nm}$.

In dünnen Schichten treten die streufeldbehafteten Néel-Wände auf. Sie sind bei Schichtdicken, die

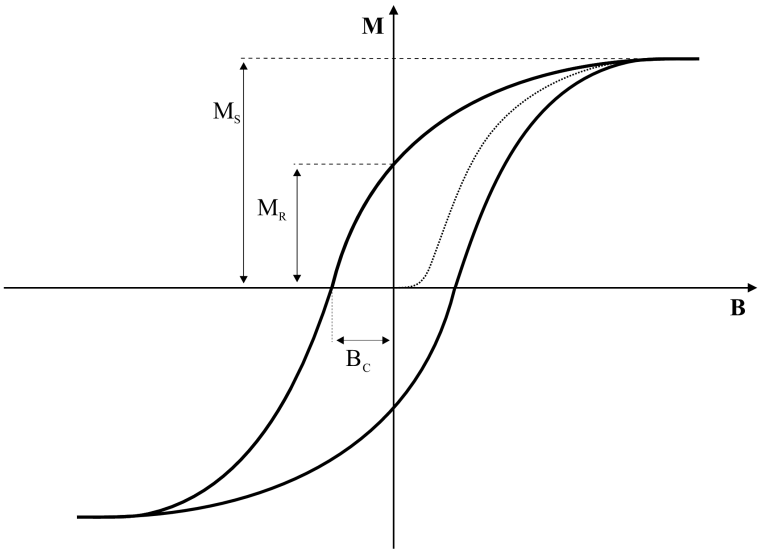


Abbildung 9.8: *Magnetisierungskurve eines makroskopischen Ferromagneten (Hysterese). Die gepunktete Kurve ist die der Erstmagnetisierung (Neukurve). (aus [18])*

in der Größenordnung der Bloch-Wanddicke liegen, energetisch begünstigt und unterscheiden sich von den Bloch-Wänden dadurch, dass hier zur Rotation der Magnetisierung keine magnetischen Oberflächenladungen, sondern Volumenladungen verwendet werden. Das führt dazu, dass das Streufeld weit in die Domänen ausläuft und nicht auf die Wand beschränkt ist. Abb. 9.7 zeigt Skizzen des Verlaufs von Streufeld und Magnetisierung für beide Wandtypen. Für eine ausführliche Schilderung sei z. B. auf Referenz [76] verwiesen.

Hysterese

Wird ein Ferromagnet mit Domänenstruktur einem äußeren magnetischen Feld ausgesetzt, kommt es zur Ausrichtung der Magnetisierung in Feldrichtung. Bei niedrigen Feldstärken geschieht dies durch reversible Wandverschiebungen, die aus dem Wachstum der günstig orientierten Domänen auf Kosten der ungünstig orientierten resultieren. Bei hohen Feldern hingegen klappen ganze Domänen in Feldrichtung, was eine Sättigung der Magnetisierung der Probe nach sich zieht. Im Bereich mittlerer Feldstärken werden die Domänenwände irreversibel verschoben. Es ergibt sich die sogenannte Hysterese der Magnetisierung, deren Kurve für eine makroskopische Probe mit vielen Domänen in Abb. 9.8 skizziert ist. Bei erstmaliger Magnetisierung verläuft $M(B)$ entlang der gepunktet eingezeichneten Neukurve. Dabei finden irreversible Prozesse statt, die verhindern, dass der Nullpunkt erneut durchlaufen wird. Es bleibt im Nullfeld danach immer eine Restmagnetisierung übrig. Diese wird als Remanenzmagnetisierung M_R bezeichnet und verschwindet erst bei einem Gegenfeld, das Koerzitivfeld B_C genannt wird. Der Wert der Magnetisierung bei maximaler Spinausrichtung (hohes magnetisches Feld) wird als Sättigungsmagnetisierung M_S bezeichnet.

In Mikrostrukturen mit wenigen Domänen entsteht keine glatte Kurve, vielmehr sind einzelne Umklapp-Prozesse, sogenannte „Barkhausen-Sprünge“, sichtbar. Diese werden statistisch herausgemittelt in Proben, die aus vielen solchen Mikrostrukturen bestehen, und es entsteht wieder eine glatte Hysterese-Kurve.

9.2 Superparamagnetismus in Nanopartikeln

Ausgedehnte Festkörper, aber auch Mikropartikel, sind häufig aus vielen Domänen aufgebaut und werden durch die in Kap. 9.1.2 dargestellte Theorie ohne weitere Modifikationen vollständig beschrieben. Ausreichend kleine Teilchen, speziell kleine Nanopartikel, besitzen dagegen aus energetischen Gründen nur eine einzige Domäne, in der die Magnetisierung zumindest annähernd als gesättigt angesehen werden kann [79]. In Aggregaten oder Ensemblen solcher Partikel lässt sich der Effekt des Superparamagnetismus beobachten [77].

9.2.1 Remanente Magnetisierung

Werden Eindomänenpartikel durch ein äußeres Feld magnetisiert, dann ändert sich die eingestellte Richtung der Magnetisierung beim Abschalten des Feldes erst einmal nicht, da die Anisotropieenergie eine Potentialbarriere darstellt, die eine thermische Fluktuation der magnetischen Momente verhindert. Konsequenz ist eine bleibende Remanenz der untersuchten Probe. Da die Anisotropieenergie

$$E_K = V F_K$$

aber vom Volumen V des Teilchens abhängt (siehe auch Gl. 9.10 und 9.11), muss es eine kritische Teilchengröße geben, bei der E_K vergleichbar mit oder klein gegen die thermische Energie wird und eine spontane Umorientierung der Spins energetisch möglich ist.

Néel entwickelte als Erster eine Theorie, die die Abnahme der remanenten Magnetisierung eines ortsfesten, immobilen Nanopartikelensembles beschrieb[2]. Er ging davon aus, dass dieses in einem starken Feld magnetisiert und dann aus ihm entfernt wird. Er nahm an, dass dann die Remanenz durch thermische Fluktuationen der Partikelmomente zwischen den leichten Achsen des Kristallgitters mit der Zeit exponentiell abnehmen müsse [79, 80]:

$$M_R(t) = M_R(0) e^{t/\tau} \tag{9.13}$$

τ ist die Abklingzeit des Prozesses. Sie berechnet sich unter der klassischen Annahme der Überwindung einer Potentialbarriere für uniaxiale Systeme zu

$$\frac{1}{\tau} = f_0 e^{-\alpha}, \qquad \alpha = \frac{KV}{k_B T}, \tag{9.14}$$

wobei K die Anisotropiekonstante und k_B die Boltzmann-Konstante ist. Der Vorfaktor f_0 wurde von Néel aus Experimenten auf eine Größenordnung von $10^9\,\mathrm{s}^{-1}$ abgeschätzt. Heute ist es allerdings üblich, seinen Wert als $\sim 10^{10}\,\mathrm{s}^{-1}$ anzunehmen [79]. Die Beschränkung auf uniaxiale Anisotropie lässt sich durch ein paar Modifikationen aufheben, wodurch das Modell auch auf die kubische Symmetrie anwendbar wird [79].

Mit Hilfe von Gl. 9.14 lassen sich die Abklingzeiten der Remanenz bei verschiedenen Partikelgrößen berechnen. Als Beispiel seien Ergebnisse für Cobalt genannt. Mit $f_0 = 10^9\,\mathrm{s}^{-1}$ und $T = 300\,\mathrm{K}$ ergibt sich für eine Kugel mit dem Radius $R = 3.6\,\mathrm{nm}$ ein Wert von $\tau = 0.1\,\mathrm{s}$ und für $R = 4.4\,\mathrm{nm}$ $\tau = 6 \times 10^5\,\mathrm{s}$. Aus diesem Beispiel kann man entnehmen, dass bereits für recht kleine Radien die Abklingzeit sehr groß sein kann und die remanente Magnetisierung deshalb als stabil anzusehen ist. Partikelensemble, bei denen das der Fall ist, werden mit der unmodifizierten Theorie des Ferromagnetismus beschrieben. Ist die Abklingzeit hingegen kurz, dann unterscheidet man im Allgemeinen zwei Phänomene: Ist τ in

[2] Das zweite, grundsätzlich verschiedene System, zu dem eine Theorie des Superparamagnetismus entworfen wurde (Brown), ist das von Teilchen in einer Flüssigkeit, die sich frei bewegen und sich zusammen mit ihrem magnetischen Moment in einem äußeren Feld drehen können. Es soll im Rahmen dieser Arbeit aber nicht betrachtet werden.

der Größenordnung der Messzeit t (SQUID: $t \approx 10\,\mathrm{s}$, Mössbauer: $t \approx 10^{-8}\,\mathrm{s}$), dann lässt sich die Abklingzeit direkt messen und man spricht vom *magnetic after-effect*. Ist τ allerdings wesentlich kürzer als t, dann können die magnetischen Momente vor Beendigung der Messung mehrmals flippen und die Richtungen der Magnetisierungen der einzelnen Teilchen sind statistisch verteilt. Nach außen besitzt die Probe dann keine Remanenz und verhält sich analog zu einem Ensemble paramagnetischer Atome: Es existiert keine Hysterese, aber eine Sättigungsmagnetisierung, wenn alle Partikel ausgerichtet sind. Die Theorie des Paramagnetismus ist ohne Abstriche anwendbar, allerdings mit dem Unterschied, dass die Zahl der Spins nicht von der Größenordnung $O(1)$ sondern ungefähr $O(10^4)$ ist. Dieses Phänomen heißt *Superparamagnetismus*.

Die Theorie von Néel legt nur einen direkten Sprung der magnetischen Momente von einem Minimum der Anisotropieenergie in das andere zugrunde. Brown kritisierte diesen Umstand, da insbesondere endliche Verweildauern im Zwischengebiet zwischen den beiden Minima nicht zugelassen waren, und entwickelte die Theorie weiter. In seinem ersten Ansatz versuchte er den Effekt der Verweildauer einzubauen und modifizierte den Néelschen Vorfaktor. Er erhielt für eine uniaxiale Anisotropie

$$f_0 = \frac{2K\gamma_0}{M_S}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}$$

mit dem gyromagnetischen Moment γ_0 und der Sättigungsmagnetisierung M_S. Die mit dieser Modifikation berechneten Ergebnisse wichen allerdings kaum von denen aus Gl. 9.14 ab.

Der zweite Ansatz, in dem er die Differentialgleichung der Brownschen Bewegung der Magnetisierung aufstellte, führte zu einer signifikanten Änderung der Ergebnisse. Allerdings nicht für uniaxiale Systeme. Für sie kam im Grenzfall hoher Energiebarrieren ($\alpha \gg 1$) wieder die bereits gefundene Gleichung für f_0 heraus. Dagegen brachte die Verallgemeinerung auf kubische Materialien – wie Ni – deutliche Abweichungen gegenüber den Ergebnissen, die mit Hilfe der ursprünglichen Néel-Theorie gefunden wurden. Experimentelle Daten konnten mit ihrer Hilfe besser beschrieben werden [79].

Die Theorien von Néel und Brown haben beide ihre Anwendungsgebiete und beschreiben experimentelle Daten in ihrem Rahmen ausreichend gut. Bei einigen Experimenten versagen allerdings beide [79]. Das liegt daran, dass als Basis beider Herleitungen eine kohärente Drehung der Spins angenommen wurde. Bei kubischen Symmetrien kann aber zusätzlich der sogenannte *curling mode* auftreten, bei dem sich die Spins auf Schleifenbahnen bewegen. Er ist oberhalb eines bestimmten Radius energetisch günstiger als die kohärente Drehung und führt zum anomalen Absinken der Energiebarriere und der Abklingzeit. Eine ausführliche Beschreibung dieses besonderen Zustands findet sich in [79].

Ein weiterer Nachteil beider Theorien ist, dass sowohl von Brown als auch von Néel nur monodisperse Proben angenommen wurden. Sobald Teilchengrößenverteilungen berücksichtigt werden müssen, ist τ nicht mehr einfach zu berechnen. Um dieses Dilemma zu lösen, entwickelte Aharoni [79, 81] eine Theorie, die auf der glockenartigen Gamma-Verteilung

$$P(\tau) = \frac{1}{\tau_0\Gamma(p)}\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{p-1} e^{-\tau/\tau_0}$$

der Abklingzeit – entsprechend der Größenverteilung – beruht. $1/\tau_0 > 0$ ist ein einfacher Skalenparameter und $2p > 0$ steht für die Freiheitsgrade der Verteilung [82, 83]. $\Gamma(p)$ ist die Gamma-Funktion. Für Fits sind der Erwartungswert der Verteilung $p\tau_0$ und ihre Varianz $p\tau_0^2$ wichtig.

Mit Hilfe von $P(\tau)$ lässt sich die Zeitabhängigkeit der Gl. 9.13 wie folgt hinschreiben [79]:

$$\frac{M_R(t)}{M_R(0)} = \frac{2}{\Gamma(p)}\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{p/2} K_p\left[2\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{1/2}\right] \tag{9.15}$$

K_p ist dabei die modifizierte Bessel-Funktion dritter Art.

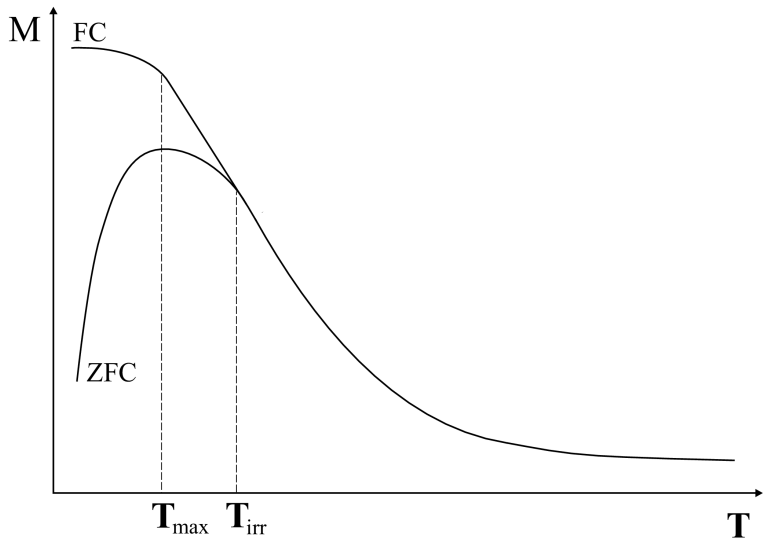


Abbildung 9.9: *Field Cooling- (FC) und Zero Field Cooling-Kurve (ZFC) zur Bestimmung der Blocking-Temperatur T_B. Die Größe T_{irr} bezeichnet die Irreversibilitätstemperatur. T_{max} entspricht der Temperatur der maximalen Magnetisierung auf der ZFC-Kurve. (aus [18])*

Es existieren weitere Theorien zum Superparamagnetismus. Sie sind aber meist zur Erklärung von Ergebnissen spezieller Experimente entwickelt worden und können nicht als allgemeingültig angesehen werden. Außerdem ist nochmals zu erwähnen, dass sowohl die Theorie von Brown als auch insbesondere die von Néel nicht universell einsetzbar sind.

9.2.2 Blocking Temperatur

An superparamagnetischen Partikeln lässt sich beobachten, dass sie bei niedrigen Temperaturen ferromagnetisch werden. Der Punkt auf der Temperaturskala, der diesen Übergang charakterisiert, wird als Blocking-Temperatur T_B bezeichnet. An ihm geht die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung vom ferromagnetischen Verhalten in das eines (Super-) Paramagneten über.

Die experimentelle Bestimmung von T_B lässt sich auf zwei verschiedene Arten durchführen. Zum einen kann man bei verschiedenen Temperaturen Hysteresekurven ausmessen und die Temperatur finden, bei der sich die Kurve schließt. Dieses Verfahren ist allerdings aufwendig und zeitraubend. Zum anderen lässt sich die Blocking-Temperatur durch Messung sogenannter *Field Cooling*- (FC) und *Zero Field Cooling*-Kurven (ZFC) ermitteln (Abb. 9.9).

Field Cooling Die Probe wird einem konstanten Magnetfeld (Kühlfeld) ausgesetzt und darin bis weit unter die Blocking-Temperatur abgekühlt. Die Spins richten sich dabei zunächst entlang des Feldes aus und werden dann in der eingenommenen Position eingefroren.

Im Anschluss an den Kühlvorgang wird die Probe in einem Messfeld wieder aufgewärmt (*Field Heating*). Mit steigender Temperatur beginnen die magnetischen Momente thermisch zu fluktuieren und die spontane Magnetisierung verringert sich bis das ferromagnetische Verhalten in den Superparamagnetismus übergeht. Der Punkt, an dem dies geschieht, wird durch die Irreversibilitätstemperatur T_{irr} gekennzeichnet.

Die bei der Messung entstehende Kurve wird aus historischen Gründen als Field Cooling-Kurve und nicht als Field Heating-Kurve bezeichnet. Sie ist in Abb. 9.9 mit FC gekennzeichnet.

Zero Field Cooling Die Probe wird ohne äußeres Feld abgekühlt und die magnetischen Momente frieren in einer statistischen Verteilung ein. Nach außen kann daher keine Magnetisierung registriert werden. Anschließend wird die Probe in einem Messfeld aufgewärmt und man beobachtet zunächst eine kollektive Ausrichtung der magnetischen Momente entlang des Feldes und eine Zunahme der Magnetisierung. Nach einem Maximum, das mit T_{max} gekennzeichnet wird, nimmt sie aufgrund von thermischen Fluktuationen wieder ab. Bei T_{irr} vereinigt sich die sogenannte Zero Field Cooling-Kurve – auch hier geht die Bezeichnung auf historische Gründe zurück – mit der Field Couling-Kurve und das magnetische Verhalten wird (super-) paramagnetisch.

T_{max} bezeichnet die Temperatur des Phasenübergangs. Die magnetischen Momente können sich hier nicht mehr frei bewegen, sondern werden aufgrund der Kopplung ausgerichtet und in dieser Position festgehalten. Die Maximaltemperatur entspricht deshalb T_N.

Die Irreversibilitätstemperatur bezeichnet die Temperatur, oberhalb der irreversible Ummagnetisierungsprozesse stattfinden können. In einzelnen Eindomänenteilchen ist sie gleichbedeutend mit T_B. Aus den Messkurven lässt sie sich als der Punkt bestimmen, an dem ZFC- und FC-Kurve sich vereinigen.

Die Blocking-Temperatur ist abhängig von mehreren Parametern [80]:

- dem Teilchenvolumen V: Entsprechend Gl. 9.10 bzw. 9.11 ist die Anisotropieenergie und damit auch die Blocking-Temperatur direkt proportional zum Volumen. Sie sinkt mit abnehmender Partikelgröße.

- dem Partikelabstand D: Experimente zeigen, dass T_B bei zunehmender Partikelkonzentration abnimmt. Dies liegt an der zunehmenden magnetischen Wechselwirkung zwischen den Teilchen, die die Energiebarriere senkt und zu einer Abnahme der Blocking-Temperatur führt.

- dem angelegten Magnetfeld $\boldsymbol{B}$: Der Term der Anisotropieenergie ist vom magnetischen Feld in der Weise [80]
$$E_K = KV \sin^2(\theta) - mB(\ldots)$$
abhängig. m ist dabei das magnetische Moment eines Partikels. Je größer B ist, desto geringer wird E_K und damit auch T_B.

- der Messzeit t: Ist die Messzeit größer als die Relaxationszeit τ, dann können die magnetischen Momente während der Datenaufnahme fluktuieren und erscheinen nicht mehr geblockt, sondern paramagnetisch. Die Ergebnisse sind daher abhängig von der Messmethode.

Nach dem Modell von Mørup [80] kann die Blocking-Temperatur dargestellt werden als

$$T_B \approx \frac{KV}{k_B C}\left[1 - \frac{m^2 B^2}{(2KV)^2}\left(\frac{4}{3}\tilde{C} - 1\right)\right], \qquad \tilde{C} = \ln\left(\frac{t}{\tau}\right). \tag{9.16}$$

Für Nickel ist die Abklingzeit laut [84] $\tau = 10^{-11}$ s. In grober Näherung lässt sich der Term zu

$$T_B \approx \frac{KV}{k_B \tilde{C}}$$

vereinfachen, und es zeigt sich eine bedeutende Eigenschaft: Durch die Messung der Blocking-Temperatur kann die Anisotropiekonstante K auf einfache Weise bestimmt werden.

Es ist wichtig anzumerken, dass die Temperaturen T_{max} und $T_{irr} = T_B$ nur dann wohldefiniert sind, wenn die Nanopartikel des Probenensembles eine einheitliche Größe besitzen. Sie werden verschmiert, sobald eine Größenverteilung vorliegt.

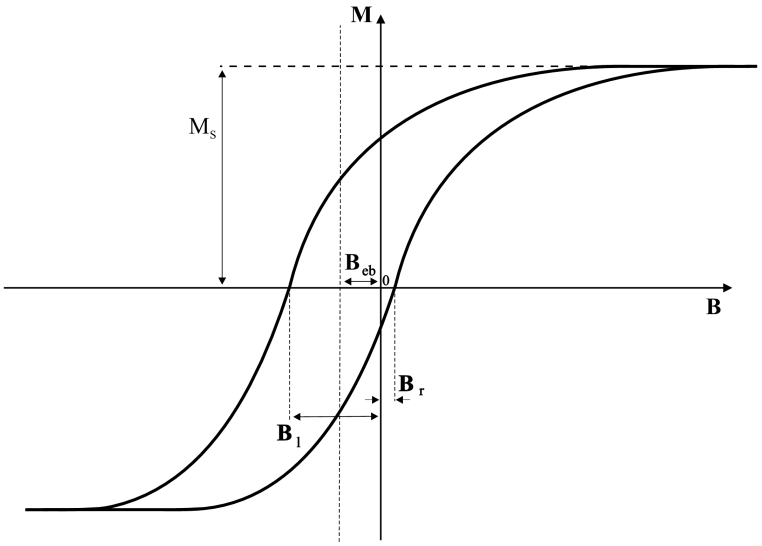


Abbildung 9.10: *Skizze einer Hystereseschleife mit Exchange Bias. Eingezeichnet sind die Koerzitivfelder B_l und B_r (siehe Text) sowie der Exchange Bias B_{eb}. M_S ist die Sättigungsmagnetisierung. (aus [18])*

9.3 Exchange Bias

Bei Nanopartikelproben besteht häufig die Gefahr der Oxidation durch Restgas im Rezipienten oder durch Luftsauerstoff nach der Entnahme aus der Anlage. Bei ferromagnetischen Teilchen wie z. B. Cobalt oder Nickel führt dies zur Bildung einer antiferromagnetischen Oxidhülle. 1956 veröffentlichten Meiklejohn und Bean [7] die Entdeckung eines an Co/CoO-Kern-Hülle-Teilchen beobachteten, magnetischen Effektes, der generell aufgrund der Wechselwirkung zwischen sich berührenden Ferro- und Antiferromagneten auftritt und als *Exchange Bias* bekannt ist.

Man beobachtet bei vielen Materialien (Nanopartikel, dünne Schichten, inhomogene Materialien, etc.) mit einer Grenzfläche zwischen einem Ferromagneten (FM) und einem Antiferromagneten (AFM), dass beim Kühlen unter die Blocking-Temperatur $T_{B,eb}$ des Systems ($T_{B,eb} \lesssim T_N$, abhängig von den Details des verwendeten Materials [10]) im Ferromagneten eine *unidirektionale* Austausch-Anisotropie (*exchange anisotropy*) induziert wird [7, 10]. Sie kann experimentell dadurch gemessen werden, dass während des Kühlens bei einer Temperatur oberhalb T_N aber unterhalb der Curie-Temperatur T_C des FM ein statisches Magnetfeld (Kühlfeld) angeschaltet und anschließend die Hysterese unterhalb von $T_{B,eb}$ gemessen wird. In der Messung tritt dann eine deutliche Verschiebung auf, die im Allgemeinen entgegen der Richtung des Kühlfeldes verläuft. Der Absolutbetrag des Feldes bei $M = 0$ ist dadurch auf der linken bzw. rechten Seite der Schleife unterschiedlich (B_l und B_r in Abb. 9.10). Die daraus resultierende Verschiebung der Hysterese um

$$B_{eb} = \frac{1}{2}\left(|B_l + B_r|\right) \tag{9.17}$$

wird als Exchange Bias bezeichnet. Zusätzlich nimmt das Koerzitivfeld als halber Mittelwert der Breite der Hysteresekurve bei $M = 0$

$$B_C = \frac{1}{2}\left(|B_l| + |B_r|\right) \tag{9.18}$$

während des Field Coolings gegenüber dem ungekoppelten Zustand zu [10]. Beide Effekte verschwinden bei oder in der Nähe von $T_{B,eb}$ beim Erwärmen der Probe [10].

9.3.1 Intuitives Modell

Die unidirektionale Anisotropie und der Exchange Bias können anhand des folgenden Modells (für FM/AFM-Schichtsysteme) veranschaulicht werden [10]: Die Spins des Ferromagneten richten sich bei $T_N < T < T_C$ entlang des angelegten Feldes aus. Jene des Antiferromagneten sind zu diesem Zeitpunkt noch statistisch verteilt. Erst bei $T < T_N$ ordnen auch sie sich an, allerdings geschieht dies aufgrund der Wechselwirkung zwischen FM und AFM an der Grenzfläche parallel zu den Spins des Ferromagneten. Die weiteren Spinsschichten im AFM müssen dieser Ausrichtung gezwungenermaßen folgen, um die Gesamtmagnetisierung (im Idealfall) auf Null abzusenken (siehe auch Kap. 9.1.2). Wird in diesem Zustand die Richtung des Magnetfeldes umgedreht, beginnen die ferromagnetisch gekoppelten Spins sich kohärent zu drehen. Sie stehen aber an der Grenzfläche mit den Spins im AFM in Wechselwirkung, die ein zusätzliches Moment ausüben, um sie in ihrer alten Position zu halten.

Die vom AFM ausgeübte Rückstellkraft macht sich in der Hysterese durch eine Verschiebung entlang der B-Achse bemerkbar. Da die Auslenkung der Spins aus ihrer Originalposition gegenüber einem freien Ferromagneten behindert ist, muss auf der einen Schleifenseite ein höheres Feld angelegt werden, um ihr Umklappen zu erreichen. Auf der gegenüberliegenden Seite ist das „Zurückklappen“ dahingegen bevorzugt. Es bedarf hierfür eines kleineren Feldes als im ungekoppelten Zustand.

Die Energie pro Flächeneinheit eines aus zwei (dicken) *planaren* Schichten bestehenden Exchange Bias-Systems lässt sich wie folgt angeben [10]:

$$\begin{aligned} E &= -\mu_0 B M_{FM} d_{FM} \cos(\theta - \beta) + K_{FM} d_{FM} \sin^2(\beta) \\ &\quad + K_{AFM} d_{AFM} \sin^2(\alpha) - J_{INT} \cos(\beta - \alpha) \end{aligned} \tag{9.19}$$

B ist das angelegte äußere Feld, M_{FM} die Sättigungsmagnetisierung des Ferromagneten, d_{FM} und d_{AFM} sind die Dicken der ferromagnetischen und der antiferromagnetischen Schicht, K_{FM} und K_{AFM} die jeweiligen Anisotropiekonstanten und J_{INT} die FM-AFM-Kopplungskonstante. β ist der Winkel zwischen der Magnetisierung und der Anisotropieachse im FM, α ist der Winkel zwischen der Untergittermagnetisierung im AFM und seiner Anisotropieachse und θ ist der Winkel zwischen dem angelegten Feld und der FM-Anisotropieachse. Der erste Term der Gleichung beschreibt den Einfluss des Feldes auf die FM-Schicht, der zweite und dritte den der FM- bzw. AFM-Anisotropie und der letzte die Kopplung an der Grenzfläche zwischen Ferro- und Antiferromagneten. Diese Gleichung berücksichtigt die wichtigsten am Exchange Bias beteiligten Größen, geht aber von den Voraussetzungen aus, dass die FM-Spins kohärent rotieren, keine Domänen im FM und AFM existieren, die Anisotropieachsen des FM und AFM zueinander parallel sind und dass die Spins an der Grenzfläche ferromagnetisch koppeln.

Unter der Annahme, dass $K_{FM} \ll K_{AFM}$ ist, erhält man durch Minimierung der Energie in Bezug auf α und β die Verschiebung der Hystereseschleife:

$$B_{eb} = \mu_0 \frac{J_{INT}}{M_{FM} d_{FM}} \tag{9.20}$$

Wendet man dieses Ergebnis auf ein reales System an, so ist die errechnete Verschiebung um mehrere Größenordnungen zu groß gegenüber den experimentellen Resultaten [10]. Dieses anschauliche Modell liefert deshalb zwar qualitativ eine gute Erklärung. Für ein quantitatives Verständnis ist es aber ungeeignet, da Effekte außer Acht gelassen werden, die offensichtlich eine wichtige Rolle spielen. Welche dies sind, wird kontrovers diskutiert. Auch dadurch bedingt ist man bisher zu keiner umfassenden, quantitativen theoretischen Formulierung des Exchange Bias gekommen [10]. Es gibt jedoch Hinweise, dass die Bildung von Domänen im Antiferromagneten einen wesentlichen Einfluss haben könnten. Das nächste Kapitel beschäftigt sich mit diesem Phänomen.

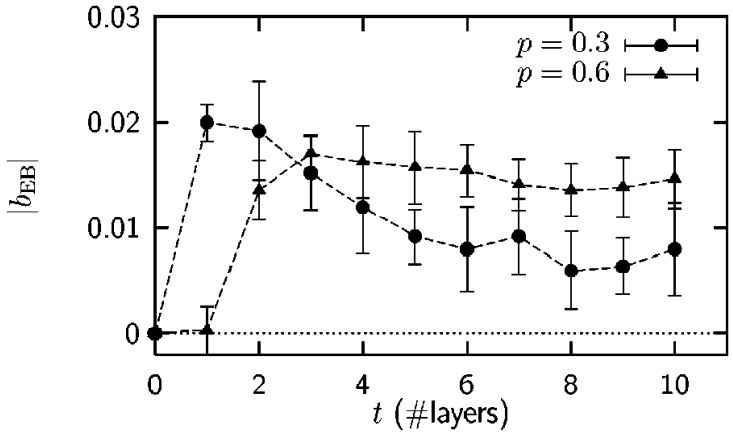


Abbildung 9.11: *Abhängigkeit des Exchange Bias von der Dicke des Antiferromagneten.* t *ist die Anzahl der antiferromagnetischen Schichten und* $b_{eb} = mB_{eb}/\left|J_{INT}\right|$ *ist der reduzierte Exchange Bias.* p *steht für die Verdünnung des AFM aufgrund von Fremdatomen, Fehlstellen, etc. (aus [85])*

9.3.2 Domänenmodell des Exchange Bias

Das Domänenmodell für die Beschreibung des Exchange Bias (*domain state model for exchange bias*) wurde von Nowak und Usadel [85] für dünne Schichten entwickelt und in Monte Carlo-Simulationen angewendet. Eine experimentelle Überprüfung fand durch Keller *et al.* [86] statt.

Das Modell geht davon aus, dass sich in Anwesenheit eines magnetischen Feldes[3] und begünstigt durch Fehlstellen, Gitterfehler, Fremdatome, etc. im AFM während des Abkühlens unterhalb von $T_{B,eb}$ kleine Domänen ausbilden. In ihnen befinden sich nicht kompensierte Spins, die zu einer Nettomagnetisierung der Domäne und damit des Antiferromagneten führen [85]. Die Magnetisierung ist dabei parallel zu der Grenzschicht zwischen FM und AFM gerichtet und koppelt mit den Spins im Ferromagneten, was zum Auftreten des Exchange Bias führt (siehe auch Kap. 9.3.1).

Neben den Spins haben zusätzlich die Domänenwände einen Einfluss auf die Kopplung. Sie stehen bei nicht zu großen AFM-Schichtdicken aus energetischen Gründen senkrecht auf der Grenzfläche. Dies führt zur Verstärkung der Kopplung und zu einem hohen Wert von B_{eb}. Für größer werdende Schichtdicken nimmt der Exchange Bias einen konstanten Wert an. Für verdünnte Antiferromagneten kann es sein, dass der Exchange Bias sogar absinkt. Dies erklären Nowak *et al.* damit, dass es in dem Fall energetisch günstiger ist, große Domänen zu bilden, wodurch sich die Anzahl der Domänenwände reduziert und die Kopplung abnimmt. Abb. 9.11 zeigt die Monte Carlo-Simulationen zur Abhängigkeit des Exchange Bias von der AFM-Schichtdicke t.

Der Hamiton-Operator für das gesamte Exchange Bias-System aus Ferro- und Antiferromagneten wird geschrieben als

$$\begin{aligned}\hat{H} \;=\; & -J_{FM} \sum_{\langle i,j\rangle \in FM} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j - \sum_{i \in FM} \left(d_z S_{iz}^2 + d_x S_{ix}^2 + \mu \boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{S}_j\right) \\ & -J_{AFM} \sum_{\langle i,j\rangle \in AFM} \epsilon_i \epsilon_j \sigma_i \sigma_j - \sum_{i \in AFM} m B_z \epsilon_i \sigma_i \\ & -J_{INT} \sum_{i \in AFM, j \in FM} \epsilon_i \sigma_i S_{jz}. \end{aligned} \tag{9.21}$$

[3]Für gewöhnlich ist ein Kühlfeld angelegt (Field Cooling). Es reicht aber in Abwesenheit eines äußeren Feldes (Zero Field Cooling) auch das durch die ausgerichteten ferromagnetischen Spins erzeugte Feld, um die Bildung von Domänen im Antiferromagneten zu induzieren [85].

Die erste Zeile beschreibt den Energiebeitrag des Ferromagneten, die zweite den des Antiferromagneten und die dritte die Kopplung zwischen dem Ferro- und Antiferrormagneten an der Grenzfläche. Für Details siehe [85]. Für die Austausch-Kopplungskonstante des AFM gilt $J_{AFM} = J_{FM}/2$. Außerdem gilt $J_{INT} = \pm J_{AFM}$, wobei das Vorzeichen sowohl einen positiven als auch einen negativen Wert annehmen kann (siehe weiter unten). Es wird weiterhin angenommen, dass die magnetischen Momente des FM und AFM mit m den gleichen Wert haben.

Unter der Annahme, dass sich bei der Feldumkehr alle ferromagnetischen Spins kohärent drehen und parallel zueinander bleiben und dass ein gewisser Teil der Nettomagnetisierung des AFM an der Grenzfläche konstant bleibt, ergibt sich für den Exchange Bias:

$$B_{eb} = \frac{J_{INT} m_{INT}}{lm} \tag{9.22}$$

l ist die Anzahl der ferromagnetischen Schichten und m_{INT} die Magnetisierung pro Spin an der Grenzfläche im AFM. Für eine ideal unkompensierte Grenzfläche wäre $m_{INT} = 1$. Eine ideal kompensierte Grenzfläche würde hingegen $m_{INT} = 0$ und damit $B_{eb} = 0$ bedeuten. Experimentell gesehen liegt der tatsächliche Wert zwischen den beiden Extremen und variiert während der Feldumkehr [85].

Mit den Ergebnissen der Monte Carlo-Simulationen auf der Basis dieses Modells lassen sich die experimentellen Befunde an dünnen Schichten wie die vertikale sowie horizontale Verschiebung der Hysterese, die Temperaturabhängigkeit des Exchange Bias, der Training-Effekt und die Kühlfeldabhängigkeit (für Näheres siehe [85]) gut erklären. Dies zeigen die Ergebnisse aus [86].

9.3.3 Hüllenteilchen

Im Gegensatz zu dünnen Schichtsystemen mit wohldefinierten Grenzflächen[4], sind Nanopartikel mit einem ferromagnetischen Kern und einer durch Oxidation natürlich gewachsenen antiferromagnetischen Oxidhülle wesentlich kompliziertere Systeme. Bei ihnen existiert keine scharfe Abgrenzung zwischen den Schichten, sondern es liegt durch die Sauerstoffdiffusion bedingt eine ausgedehnte Übergangszone vor, in der nicht stöchiometrische Oxide mit einem Sauerstoffkonzentrationsgradienten senkrecht zur Oberfläche auftreten. Die Gitterstruktur ist in diesem Bereich stark gestört, und es können sich sogar amorphe Strukturen ausbilden. Des Weiteren sind die Teilchengrößen und die Hüllendicken statistisch verteilt, was eine theoretische Beschreibung zusätzlich erschwert.

Die in den Kapiteln 9.3.1 und 9.3.2 angeführten Theorien zur Erklärung des Exchange Bias können schon aus diesen Gründen nur stark eingeschränkt auf Kern-Hülle-Nanopartikel übertragen werden. Hinzu kommt, dass aufgrund der unterschiedlichen Geometrie sich einige Randbedingungen vollständig verändern und damit einige Voraussetzungen der Theorien hinfällig sind.

Es existieren Theorien des Exchange Bias, die eigens für Nanopartikel entwickelt (siehe z. B. Referenzen in [10]) wurden. Sie können aber schon allein wegen der Komplexität des Systems und den Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Randbedingungen (siehe oben und auch [10]) nur als Annäherung an die Realität gesehen werden. Außerdem ist ihnen – soweit bekannt – allen zueigen, dass sie anhand konkreter Messdaten aufgestellt wurden und deswegen nicht allgemeingültig sind. Sie können daher zur Interpretation der in Kap. 10.5.2 präsentierten Messergenisse allenfalls eine Hilfestellung geben.

[4] Für die Herstellung wohldefinierter Grenzschichten mit einer geringen Rauhigkeit und einer wenige Atomlagen dicken Übergangszone hat sich zum Beispiel das MBE-Verfahren (*molecular beam epitaxy*) gut bewährt.

Kapitel 10

Nanopartikel aus Nickel

10.1 Materialeigenschaften

Allgemeine Eigenschaften von Nickel Nickel (Ni) gehört den 3d-Übergangsmetallen an (Nebengruppe VIII) und hat die Elektronenkonfiguration [Ar]$3d^8 4s^2$. Unter normalen Bedingungen weist es ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit einer Gitterkonstanten von $a = 3.524\,\text{Å}$ auf und ist demzufolge der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ zuzuordnen [46, 87]. Unter speziellen Herstellungsbedingungen (siehe [87]) können aber auch eine hexagonale, kubisch raumzentrierte oder tetragonale Phase auftreten. Die Dichte für die kubisch flächenzentrierte Phase beträgt $\varrho_{Ni} = 8.902\,\text{g/cm}^3$. Die Schmelztempertur ist mit $T_m = 1723\,\text{K}$ relativ hoch und die Siedetemperatur wird erst bei $T = 3005\,\text{K}$ erreicht [91], so dass man Nickel kaum mit konventionellen Mitteln thermisch verdampfen kann. Um dennoch Nanopartikel herstellen zu können, ist z. B. die Verwendung der Laserverdampfung notwendig.

Nickeloxid und seine Bildung Das für die Untersuchungen relevante Oxid ist die Verbindung NiO. Sie ist vom NaCl-Typ und deshalb ebenfalls der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ zugehörig. Die Gitterkonstante beträgt $a = 4.195\,\text{Å}$ [89, 90].

Die Oxidation zu NiO setzt bei massivem Nickel bereits bei Raumtemperatur ein. Der Prozess ist aber sehr langsam. Der Sauerstoff wird dabei zunächst in atomarer Form an der Oberfläche adsorbiert und dann an energetisch begünstigten Stellen eingebaut. Dort bilden sich Oxidkeime, die mit großer Geschwindigkeit weiterwachsen und eine nicht sichtbare, unregelmäßige, wenige Atomlagen dicke, selbstschützende Oxidschicht bilden [88].

Ähnliches gilt auch für Nickelpulver. Hier bildet sich bei Einwirkung von Sauerstoff an den Körnern eine wenige Atomlagen dicke, selbstschützende Oxidschicht. Allerdings läuft der Hauptteil der Reaktion (1. Phase) sehr schnell zu Beginn der Umwandlung ab. Der Vorgang ist vom Sauerstoffpartialdruck weitgehend unabhängig und nicht thermisch aktiviert [88]. In der nachfolgenden 2. Phase wird Sauerstoff nur noch langsam eingebaut, wobei die Geschwindigkeit exponentiell abnimmt. Dieser Vorgang ist vom O-Partialdruck bestimmt. Wird ein so behandeltes Pulver erhitzt, ist es trotz der vorhandenen Oxidhüllen für Sauerstoff empfänglich, allerdings nicht in dem Ausmaß, wie es eine reine Ni-Probe wäre. Das heißt, dass die Sauerstoffdiffusion durch das vorhandene Oxid behindert ist.

Zur vollständigen Umwandlung von Ni in NiO werden Temperaturen oberhalb $T = 290\,^\circ\text{C}$ (Pulver) benötigt [87] (siehe auch Abb. 10.1). Typisch ist $T \geq 1000\,^\circ\text{C}$ [88]. Die Oxidation verläuft dabei oberhalb von ca. $600\,^\circ\text{C}$ bei dünnen Schichten oder beim Massivmaterial nach einem parabolischen Geschwindigkeitsgesetz [24, 88].

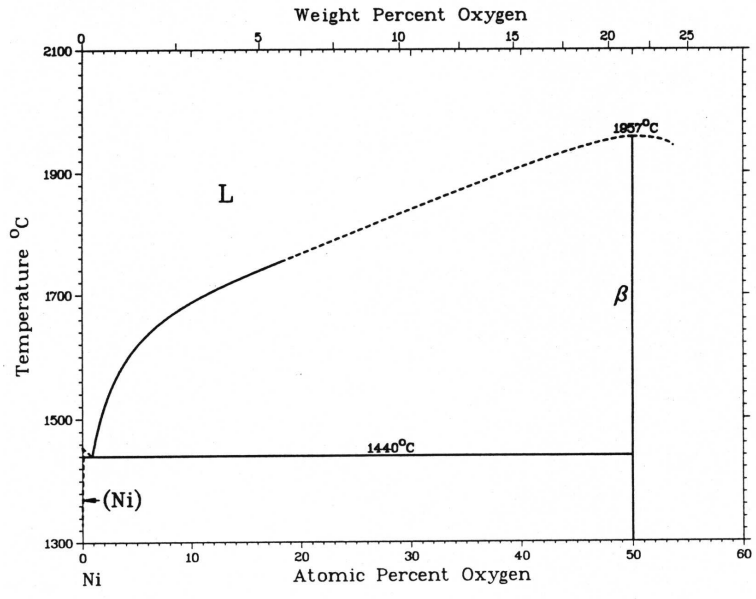


Abbildung 10.1: *Phasendiagramm des Ni–O-Systems bis zu einer Ni:O-Komposition von 1:1 (aus [46])*

Phasendiagramm des Ni–O-Systems Abb. 10.1 zeigt das Phasendiagramm des Ni–O-Systems, das für die Oxidationsversuche an den Nickel-Nanopartikeln entscheidend ist. Es enthält Werte bis zu einer Ni:O-Komposition von 1:1.

Das Diagramm weist bei $1440\,°\mathrm{C}$ und einer O-Konzentration von ca. 0.9 at.% einen eutektischen Punkt auf, an dem die Separation in die Ni- und NiO-Phase eintritt. Reines Nickel existiert bis zu einer Konzentration von 0.05 at.% Sauerstoff. Die reine β-Phase (NiO, siehe Abb. 10.1) tritt bei genau 50 at.% O auf. Im Zwischengebiet liegt je nach Temperatur entweder nur die flüssige Phase (L) oder eine Mischung aus Ni und NiO ($T < 1440\,°\mathrm{C}$) oder aus L und NiO ($T > 1440\,°\mathrm{C}$) vor. Feste Lösungen von Sauerstoff im Nickelgitter existieren im dargestellten Gebiet nicht.

Tab. 10.1 zeigt die Daten der beiden festen Phasen auf einen Blick. Außer ihnen existieren weitere, insbesondere oberhalb von 50 at.% Sauerstoff, deren Daten aber nicht gesichert zu sein scheinen. Für weitere Informationen hierzu wird auf [46] verwiesen.

Phase	O-Anteil [at.%]	Raumgruppe
Ni	$0 - 0.05$	$Fm\bar{3}m$
NiO	50	$Fm\bar{3}m$

Tabelle 10.1: *Kristallstrukturdaten der zwei festen Phasen im Ni–O-System im Bereich bis* 50 *at.% Sauerstoff [46]*

Optische Eigenschaften Gezeigt sind die dielektrischen Funktionen sowohl von Nickel (Abb. 10.2) als auch Nickeloxid (Abb. 10.3).

Nickel zeigt das typische Verhalten eines Metalles, bei dem für $\hbar\omega \to 0\,\mathrm{eV}$ $\varepsilon_1(\omega)$ zu hohen negativen und $\varepsilon_2(\omega)$ zu hohen positiven Werten verläuft. Man kann allerdings nicht von einem Drude-ähnlichen Verhalten sprechen, da beide Äste der dielektrischen Funktion sehr flach sind. Die Elektronen wechselwirken stark mit Phononen und können nicht als quasi-frei angesehen werden. Im Hinblick auf Mie-Resonanzen lässt sich feststellen, dass im Bereich von $\hbar\omega \approx 3.5\,\mathrm{eV}$ bis $\hbar\omega \approx 4.5\,\mathrm{eV}$ je nach Di-

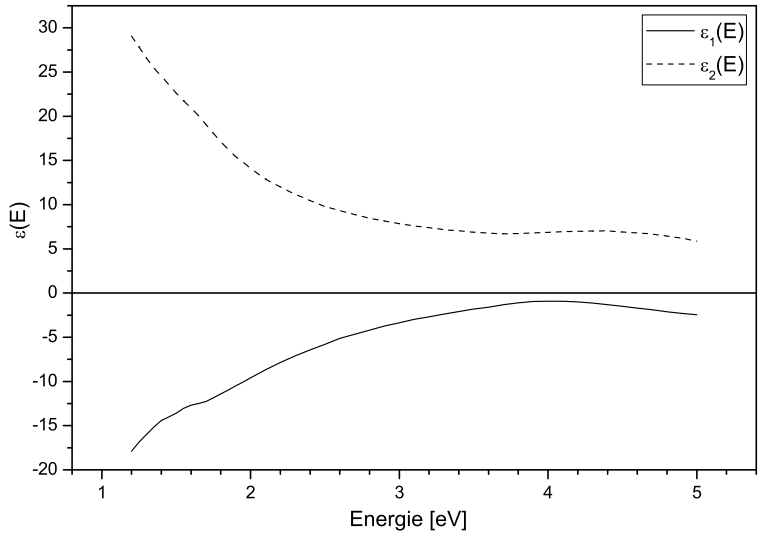


Abbildung 10.2: *Dielektrische Funktion von Nickel (aus [92])*

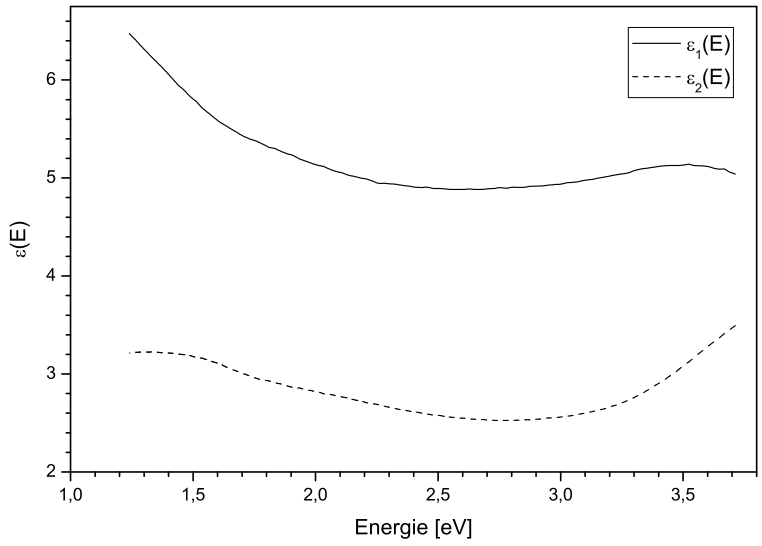


Abbildung 10.3: *Dielektrische Funktion von Nickeloxid (NiO) (aus [93])*

elektrizitätskonstante des Einbettmediums Resonanzen auftreten können. Es ist jedoch fraglich, ob sie aufgrund des hohen Wertes von $\varepsilon_2(\omega)$ überhaupt zu sehen sind oder vollständig weggedämpft werden.

Nickeloxid (NiO) hat für ein Dielektrikum typische Werte von $\varepsilon(\omega)$. Sowohl der Real- als auch der Imaginärteil sind positiv, haben im Vergleich zu Ni im dargestellten Bereich kleine Werte und verlaufen sogar nahezu parallel. Zu beachten ist, dass hier das Spektrum bereits bei $\hbar\omega = 3.7\,\mathrm{eV}$ aufhört, was sich auf die Berechnung der Spektren von Ni/NiO-Kern-Hülle-Teilchen beschränkend auswirken wird (siehe Kap. 10.4).

Magnetische Eigenschaften Nickel weist wegen der Zugehörigkeit zu den 3d-Übergangsmetallen Bandmagnetismus auf, dessen Eigenschaften in Kap. 9.1.2 diskutiert worden sind. Die Curie-Temperatur des Übergangs vom paramagnetischen zum ferromagnetischen Verhalten liegt für das Massivmaterial bei $T_C = 631\,\mathrm{K}$ [91].

Nickeloxid ist ein Antiferromagnet. Die langreichweitige antiparallele Ordnung der Spins bleibt bei Einkristallen bis zur Néel-Temperatur $T_N = 533\,\mathrm{K}$ bestehen[1]. Oberhalb dieser Temperatur ist Spinordnung nur noch auf sehr kurzen Längenskalen zu beobachten [89].

10.2 Probenpräparation

Für die elektronenmikroskopischen, optischen und magnetischen Untersuchungen der Ni/NiO-Kern-Hülle-Teilchen wurden Proben auf TEM-Netzchen und Suprasil 1-Quarzglassubstraten deponiert.

Die Partikel wurden aus $99.5\,\%$ig reinem Nickel (Alfa Aesar) hergestellt. Dazu wurden von einem Stab mit einem Durchmesser von $12.7\,\mathrm{mm}$ 3-5 mm dicke Scheiben als Targets abgeschnitten und mit dem Nd:YAG-Laser thermisch verdampft. Die eingestellte mittlere Laser-Ausgangsleistung lag jeweils bei $195 \pm 5\,\mathrm{W}$ mit einer mittleren Ausgangsenergie von $2.45 \pm 0.05\,\mathrm{J}$ bei einer Pulsfrequenz von $80\,\mathrm{Hz}$ und einer Pulsdauer von $2\,\mathrm{ms}$.

Als Kondensationsgas wurde in allen Fällen $99.99990\,\%$iges Argon (Air Products) mit einem Gasfluss von $\Phi = 1.3\,\mathrm{l/min}$ verwendet. Das führte während der Herstellung zu einem Druck in der Messkammer in der Größenordnung von $10^{-5}\,\mathrm{mbar}$. Der Sauerstoffpartialdruck war deshalb dort $\lesssim 10^{-7}\,\mathrm{mbar}$ (geschätzt).

Für die Oxidation kamen drei verschiedene Verfahren zum Einsatz:

1. Die Probe wurde ohne Heizen nur an Luft für mehrere Tage oxidiert (Probentyp 1).

2. Die Probe wurde *in situ* einer Atmosphäre von ca. $10\,\mathrm{mbar}$ Sauerstoff ($99.9995\,\%$ig rein, Messer-Griessheim) ausgesetzt und innerhalb von $2\,\mathrm{min}$ auf etwa $200\,^\circ\mathrm{C}$ geheizt, wo die Temperatur für ca. $15\,\mathrm{min}$ gehalten wurde. Danach wurde das Gas wieder abgepumpt und die Probe kühlte im Vakuum ab (Probentyp 2).

3. Die Probe wurde *in situ* einer Atmosphäre von ca. $10\,\mathrm{mbar}$ Sauerstoff ($99.9995\,\%$ig rein) ausgesetzt und innerhalb von ungefähr $15\,\mathrm{min}$ auf etwa $400\,^\circ\mathrm{C}$ geheizt, wo die Temperatur für ca. $15\,\mathrm{min}$ gehalten wurde. Die Probe kühlte in der Sauerstoffatmosphäre ab (Probentyp 3).

Es sei angemerkt, dass bei längerfristiger Lagerung bei Raumtemperatur insbesondere der geheizten Nickelproben keine gravierenden Änderungen auftreten sollten. Man geht davon aus, dass die Nickeloxidhülle selbstschützenden Charakter hat und die Umwandlung daher nach einer gewissen Zeit bzw. Schichtdicke zum Stehen kommt (Kap. 10.1). Eine weitere Oxidation des Kerns findet dann nicht statt. Proben mit unterschiedlicher Lagerzeit können daher als vergleichbar angesehen werden.

[1] Der Wert ist stark von den Messbedingungen abhängig und schwankt deshalb in der Literatur. So sind z. B. auch Werte von $T_N = 525\,\mathrm{K}$ [77] oder $T_N = 550\,\mathrm{K}$ [90] zu finden.

Probe	Typ	d_{total} [nm]
A	1	3.0
B	2	4.0
C	3	4.2

Tabelle 10.2: *Effektive Massendicken d_{total} der zur Charakterisierung auf mit Kohlenstofffilm überzogenen TEM-Netzchen deponierten Ni-Nanopartikelproben. Die Proben A, B, C entsprechen den in Kap. 10.2 definierten Typen.*

	$\langle 2R \rangle$ [nm]	σ [nm]	$\langle d_{huelle} \rangle$ [nm]	$\sigma(d_{huelle})$ [nm]
Probe A	5.1	3.6	1.8	0.4
Probe B	5.1	1.6	3.0	0.7
Probe C	6.6	2.3	5.3	0.8

Tabelle 10.3: *Daten der Analyse der Teilchengröße und der Oxidhüllendicke für die Proben A, B und C aus Abb. 10.5 bzw. 10.6. – Teilchengrößenverteilung: $\langle 2R \rangle$ bezeichnet den arithmetischen Mittelwert und σ die dazugehörige Standardabweichung. – Analyse der Hüllendicke: Die mittlere Hüllendicke ist mit $\langle d_{huelle} \rangle$ und ihre Standardabweichung mit $\sigma(d_{huelle})$ bezeichnet.*

10.3 Charakterisierung

Eine Charakterisierung von allen drei Probentypen wurde mit den Methoden der TEM-Analyse im Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie der RWTH Aachen durch Herrn Dr. Th. E. Weirich durchgeführt. Dazu wurden während der Herstellung der für die magnetischen Untersuchungen bestimmten Proben (siehe Kap. 10.5) mit Kohlenstofffilmen[2] überzogene TEM-Netzchen mit Nanopartikeln belegt und unter den selben Bedingungen oxidiert. Ihre Daten sind in Tab. 10.2 aufgelistet. An ihnen wurden Hellfeld- und EFTEM-Aufnahmen für die Ermittlung der Teilchengrößenverteilung bzw. der Hüllendickenverteilung aufgenommen. Die Strukturaufklärung fand mittels SAED und HRTEM statt. EELS-Spektren gaben Aufschluss über die chemische Zusammensetzung.

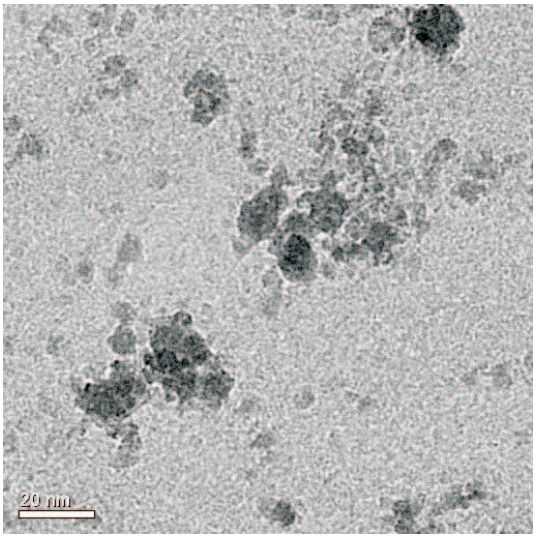
Die Analyse der Teilchengrößen wurde anhand von Hellfeldaufnahmen durchgeführt. Für jede Probe ist ein typisches Bild in Abb. 10.4 dargestellt. Die Auszählung gestaltete sich insbesondere bei Probe C schwierig, da sich hier vermehrt Aggregate gebildet hatten, wie in der oberen linken Ecke des entsprechenden Bildes in Abb. 10.4 zu sehen ist. Generell wurde deshalb das Verfahren angewendet, dass, falls Einzelpartikel in den Aggregaten zu identifizieren waren, diese in die Statistik aufgenommen wurden. Nur dann, wenn große Gebilde homogen erschienen, wurden sie als Ganzes gezählt.

Es ergeben sich die in Abb. 10.5 gezeigten Verteilungen, deren Daten (arithmetischer Mittelwert und dessen Standardabweichung) in Tab. 10.3 aufgelistet sind. Es wurden 209 Partikel bei Probe A, 237 Partikel bei Probe B und 157 Partikel bei Probe C berücksichtigt. Die in den Grafiken eingezeichneten glatten Kurven kennzeichnen einen Fit mit einer log-Normalfunktion, der alle Histogramme hinreichend gut beschreibt. Trotzdem wurde er aufgrund von Diskrepanzen mit den empirischen Daten für die folgende Auswertung nicht herangezogen.

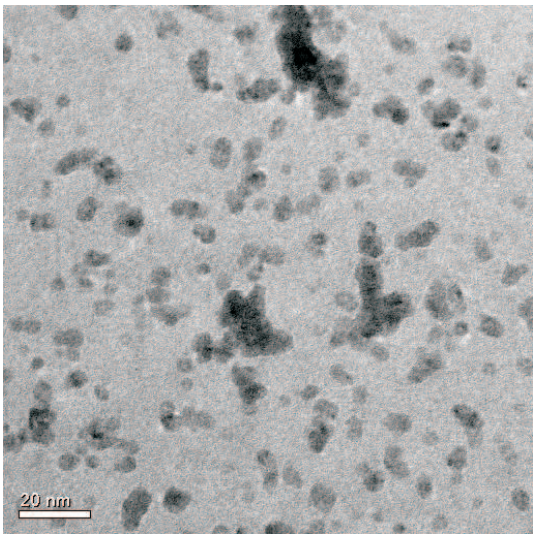
Mit zunehmender Heiztemperatur ist ein Zuwachs des mittleren Teilchendurchmessers von $\langle 2R \rangle = 5.1\,\text{nm}$ bei Raumtemperatur auf $\langle 2R \rangle = 6.6\,\text{nm}$ bei $T \approx 400\,^\circ\text{C}$ zu erkennen. Diese Volumenvergrößerung liegt in der Gitteraufweitung begründet, die durch den Einbau von Sauerstoff und die damit verbundene Hüllenbildung verursacht wird. Der Unterschied zwischen einer Ni- und einer NiO-Einheitszelle

[2] Kohlenstofffilme sind bei den verwendeten Heiztemperaturen von $T < 500\,^\circ\text{C}$ (weitgehend) resistent gegen Oxidation und Beschädigungen, wie eine Rücksprache mit Prof. Dr. J. Mayer und Dr. Th. E. Weirich vom Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie der RWTH Aachen ergab. Damit ist ihre Verwendung unkritisch.

Probe A:



Probe B:



Probe C:

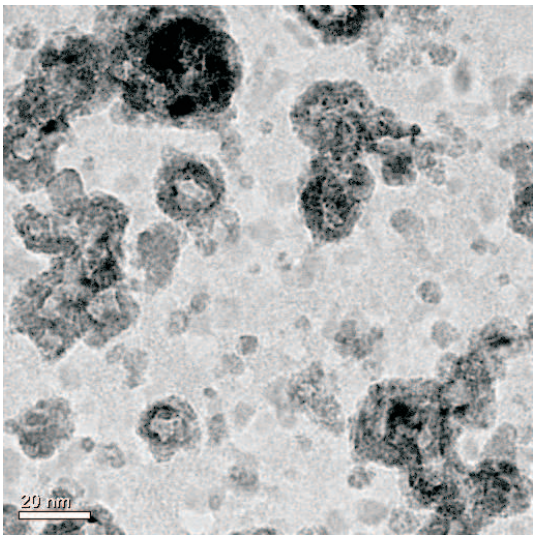


Abbildung 10.4: *TEM-Übersichtsaufnahmen von Ni-Nanopartikeln, die mit verschiedenen Temperaturen geheizt wurden (siehe auch Tab. 10.2 und Kap. 10.2)*

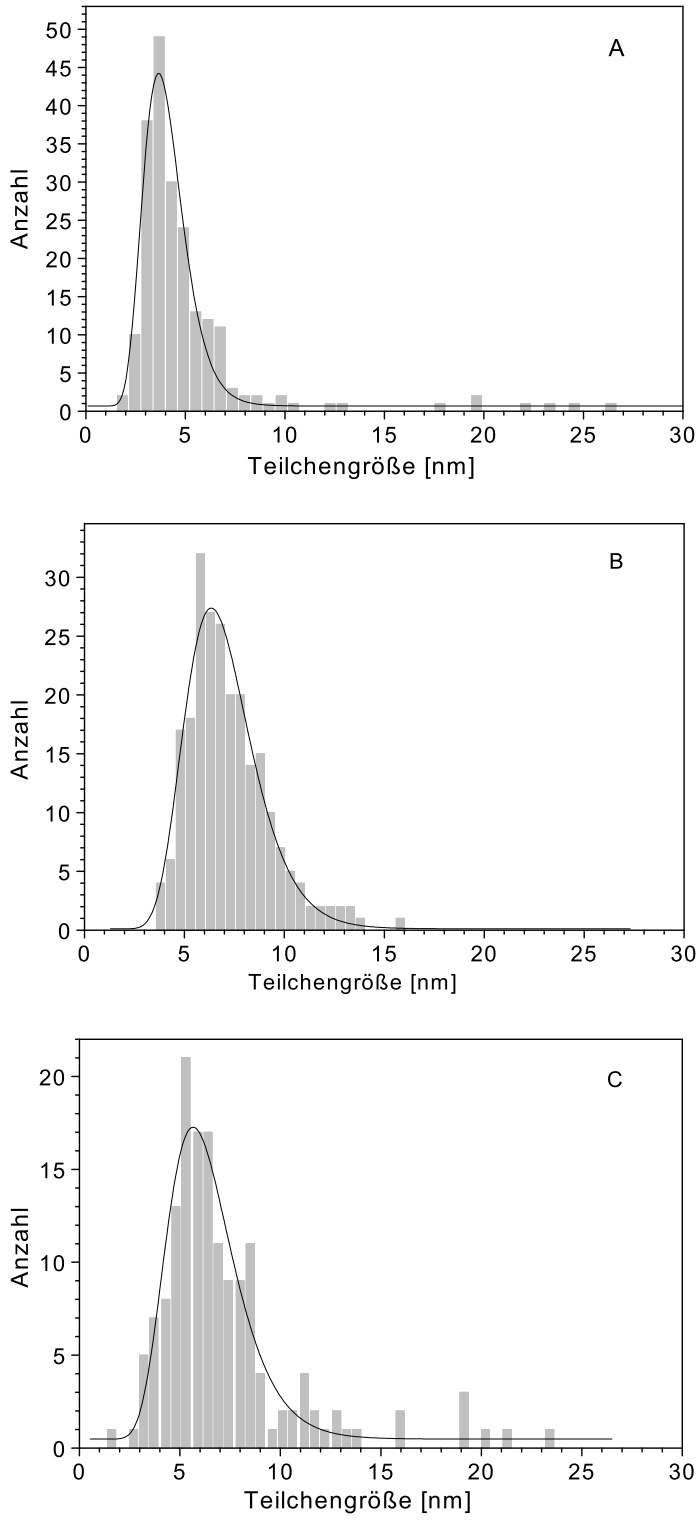
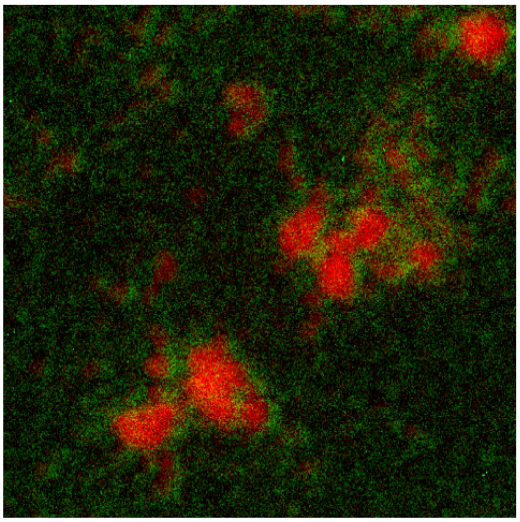
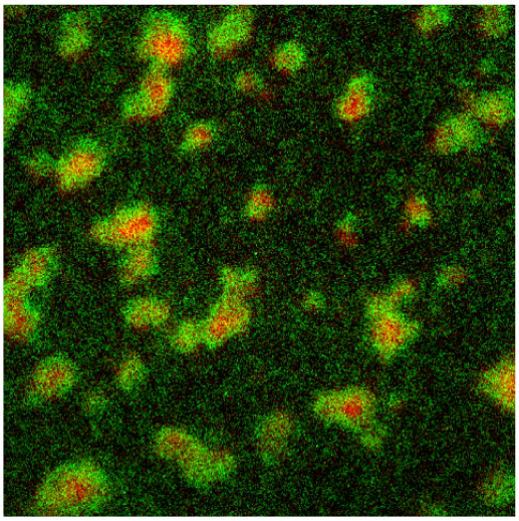


Abbildung 10.5: *Teilchengrößenverteilungen der Ni-Nanopartikelproben A, B und C. Die schwarzen Kurven zeigen einen Fit der Histogramme mit einer log-Normalfunktion.*

Probe A:



Probe B:



Probe C:

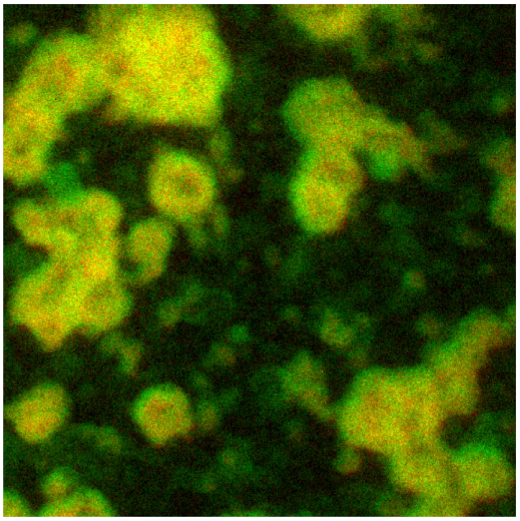


Abbildung 10.6: *Farbige Elementverteilungskarten der EFTEM-Analyse zur Bestimmung der mittleren Hüllendicken der Nickel-Proben A, B und C. Nickel und Sauerstoff wurden separat detektiert. Die resultierenden Karten wurden anschließend mit einer Bildverarbeitungssoftware übereinander gelegt und eingefärbt. Farbkodierung: grün = Sauerstoff, rot = Nickel*

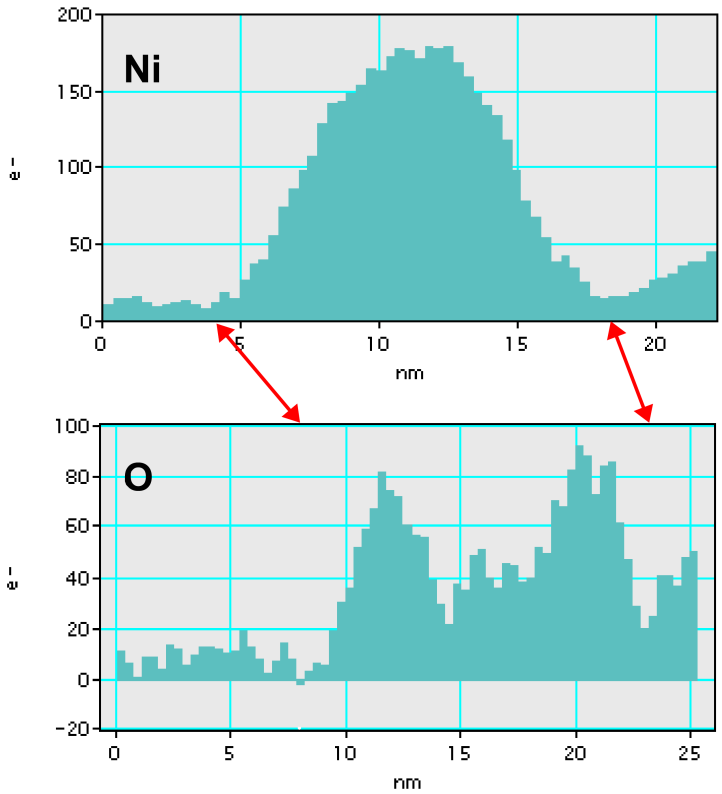


Abbildung 10.7: *Die Abbildung zeigt typische Signale von Ni und O während eines EFTEM-Scans über den Durchmesser eines an Luft oxidierten Nanopartikels (Probe A). Die roten Pfeile markieren die ungefähre Lage des Teilchenrandes. Da die Oxidhülle den gesamten Partikel umhüllt, wird Sauerstoff über den gesamten Durchmesser detektiert. Die erhöhten Zählraten am Rand rühren vom vergrößerten effektiven Durchstrahlungsweg her. Es sei darauf hingewiesen, dass die Skalen auf der x-Achse nicht gleich sind.*

beträgt $68.7\,\%$.

Die Bestimmung der mittleren Oxidhüllendicken wurde mit Hilfe von Serien von EFTEM-Aufnahmen durchgeführt, in denen Nickel- und Sauerstoffkarten der Proben aufgenommen wurden. Durch geeignete elektronische Nachbearbeitung der resultierenden Bilder wurden die Hüllen sichtbar gemacht und konnten statistisch ausgewertet werden. Abb. 10.6 zeigt jeweils eine farbige Elementverteilungskarte für die drei Proben A, B und C. In Tab. 10.3 sind die aus ihnen gewonnenen Daten aufgeführt. Sie zeigen eine signifikante Zunahme der mittleren Hüllendicke mit steigender Heiztemperatur von $\langle d_{huelle} \rangle = 1.8\,\text{nm}$ (Raumtemperatur) auf $\langle d_{huelle} \rangle = 5.3\,\text{nm}$ ($\sim 400\,^\circ\text{C}$). Diese Daten haben aber nur eine qualitative Aussagekraft, da die Zahl der vermessenen Hüllen sehr gering ist (jeweils < 20). Dies liegt darin begründet, dass nur identifizierbare Hüllen in die Statistik eingehen konnten. Partikel, die aufgrund ihrer Kleinheit vollständig durchoxidiert waren oder bei denen der Kern nicht eindeutig erkennbar war (siehe beispielsweise Probe C in Abb. 10.6), wurden nicht berücksichtigt. So kommt es auch, dass bei den Proben B und C der mittlere Teilchendurchmesser kleiner ist als die doppelte mittlere Hüllendicke. Hier konnten nur sehr große Partikel für die Statistik berücksichtigt werden.

Die Auswertung der Hüllendicken ist problematisch. Wie man in Abb. 10.7 erkennen kann, erhält man Sauerstoffsignale über den gesamten Partikeldurchmesser, da die Oxidhülle das Teilchen vollständig umschließt. Außerdem kommt die Intensitätserhöhung des O-Signals am Partikelrand durch die Ver-

größerung des effektiven Durchstrahlungswegs der Elektronen durch das Oxid zustande und nicht durch die direkte Vermessung der Hülle. Die Daten, die man durch die Auswertung dieser Intensitätsmaxima erhält, geben daher nur ungefähr die tatsächliche Hüllendicke wieder. Nichtsdestotrotz zeigt die Abbildung eindrucksvoll, dass sich in der Tat Kern-Hülle-Nanopartikel bilden.

Für eine saubere Analyse der Hüllendicken müsste man mit möglichst monodispersen Proben unter vollständig reproduzierbaren Bedingungen arbeiten, was im momentanen Ausbauzustand von LUCAS allerdings nicht möglich ist. Es lassen sich aber trotzdem aus den Messungen Trends ablesen. Wie zu erwarten war ([24] und Kap. 10.1), vergrößert sich mit der Heiztemperatur die mittlere Hüllendicke der Partikel, d. h. durch das Heizen konnte ein tieferes Eindringen des Sauerstoffs in das Kristallgitter und damit eine stärkere Oxidation erreicht werden. Die Zunahme ist eindeutig und führt den Beweis, dass man auch bei Nanopartikeln durch kontrolliertes Erhitzen die Oxidhüllendicke variieren kann. Die Hülle verhindert in dem untersuchten Dickenbereich noch nicht die Sauerstoffdiffusion, behindert sie aber stark.

Exemplarisch wurde an der Probe C Feinbereichsbeugung (SAED) durchgeführt. Ihr Ergebnis ist in Abb. 10.8 dargestellt. Man kann klar die für ein flächenzentriertes Gitter typische Struktur erkennen. Das lässt darauf schließen, dass sowohl Nickel (fcc-Gitter) als auch NiO (NaCl-Gitter) kristallin in den Partikeln vorliegt. Wegen der schmalen Beugungsringe muss außerdem der Anteil amorphen Materials sehr gering sein. Das ist insbesondere für NiO bemerkenswert, da es bedeutet, dass die Oxidhülle – jedenfalls bei den geheizten Proben – in kristalliner und nicht in amorpher Form wächst. Die aus dem Beugungsbild gewonnenen Netzebenabstände (Tab. 10.4) zeigen keine signifikanten Abweichungen ($\leq 1\,\%$) von den Referenzwerten des Massivmaterials. Es liegt also ein festkörperähnliches Gitter vor.

Die Kristallinität der Partikel konnte durch HRTEM-Aufnahmen bestätigt werden. Abb. 10.9 zeigt eine Probe[3] mit ungeheizten Partikeln. Es sind klar die einzelnen Netzebenen zu erkennen. Außerdem ist die Existenz zweier verschiedener Teilchentypen nachweisbar. Zum ersten Typ (eingekreist) gehören kleine, runde, monokristalline Partikel, die einen Radius von $2\,\mathrm{nm}$ nicht wesentlich überschreiten. Der zweite Typ wird durch große, polykristalline Teilchen gebildet, die unregelmäßige Formen annehmen. Es ist davon auszugehen, dass beide Spezies bei der Herstellung in der Ablationskammer oder beim Durchtritt durch die Expansionsdüse entstehen, da sie auf allen Proben gemeinsam auftreten. Insbesondere für alle mittelnden Untersuchungen (Feinbereichsbeugung, magnetische Messungen mittels SQUID) bedeutet das allerdings, dass beide Partikeltypen zusammen vermessen werden.

Die Hochauflösungsaufnahmen (Abb. 10.4) geben zusätzlich Aufschluss über die beim Heizen auftretenden Effekte. So sind sowohl bei Probe A (Raumtemperatur) als auch bei Probe B ($200\,^\circ\mathrm{C}$) vornehmlich Einzelteilchen nachzuweisen. Koagulation oder Koaleszenz ist nur in geringem Maße vorhanden. Dagegen sind die Partikel der Probe C ($400\,^\circ\mathrm{C}$) zum Teil stark aggregiert. Besonders bemerkenswert ist, dass sich dabei neben willkürlich geformten Agglomeraten auch immer wieder Anordnungen gebildet haben, die eine ringförmige Struktur („Donut-Struktur“) aufweisen (siehe Aggregat in Abb. 10.4, Probe C, links oben). Die Begründung für ihre Existenz ist zum Zeitpunkt dieser Arbeit spekulativ. Ihre Bildung dürfte aber zunächst, wie bei allen anderen Aggregaten auch, von der durch das Heizen zugeführten Wärme abhängen. Sie lässt offenbar die Nanopartikel auf dem Substrat mobil werden, so dass sie sich über die Oberfläche bewegen und schließlich aneinanderlagern können. Die Donut-Struktur könnte zusätzlich auf energetische Gründe zurückzuführen sein. Eventuell wird durch die ringförmige Anordnung die magnetische Wechselwirkung zwischen den Partikeln minimiert, weshalb diese Form besonders ausgezeichnet ist.

Die chemische Zusammensetzung der Partikel wurde mit Hilfe der EELS-Spektroskopie erforscht. Die in Abb. 10.10 aufgeführten Spektren der Proben A (Kurve (i)) und C (Kurve (ii)) zeigen gute Übereinstimmung mit den Energien des Referenzspektrums massiven Nickeloxids (Kurve (iii), siehe auch

[3] Die Probe war nicht identisch mit Probe A, aber die Herstellungsbedingungen waren die des Probentyps 1.

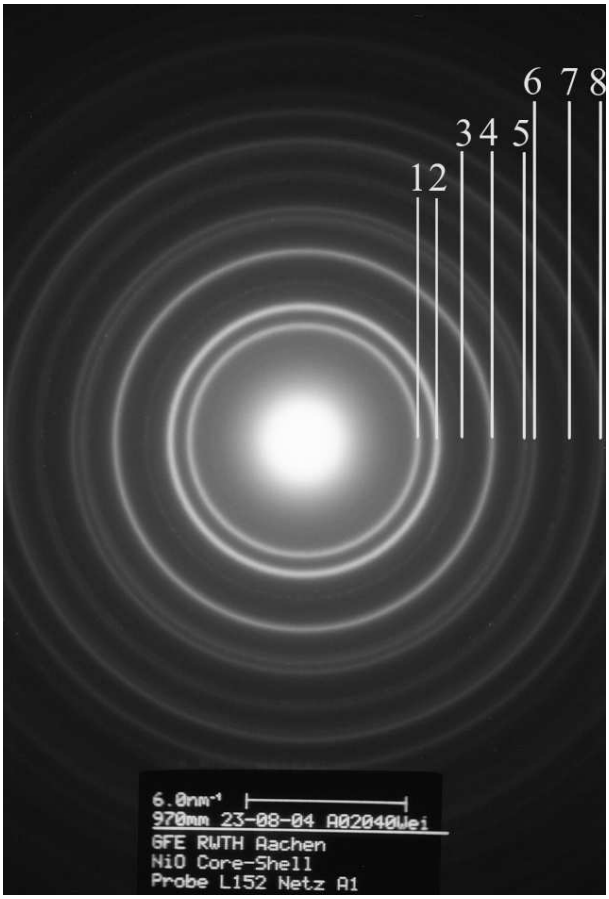


Abbildung 10.8: *SAED-Beugungsbild der mit ca.* $400\,°C$ *geheizten Probe C. Man kann klar die Ringstruktur eines flächenzentrierten Gitters erkennen, das sowohl auf Ni als auch auf NiO zutrifft. Gekennzeichnet sind die Beugungsringe, die zur Strukturanalyse (Tab. 10.4) verwendet wurden.*

Ring	Spezies	hkl	$d_{hkl,exp}$ [Å]	$d_{hkl,ref}$ [Å]
1	NiO	111	2.43	2.412
2	NiO	200	2.07	2.089
3	Ni	200	1.76	1.762
4	NiO	220	1.47	1.477
5	NiO	311	1.26	1.259
6	NiO	222	1.20	1.207
7	Ni	311	1.06	1.062
8	Ni	222	1.02	1.017

Tabelle 10.4: *Auswertung der Daten der Feinbereichsbeugung aus Abb. 10.8. Angegeben sind die experimentell bestimmten Werte des Gitterebenabstandes* $d_{hkl,exp}$ *sowie die Referenzwerte* $d_{hkl,ref}$ *aus [94] und [95]. Der Fehler der Bestimmung der Ringposition wurde mit* $2.5\,\%$ *angegeben [97].*

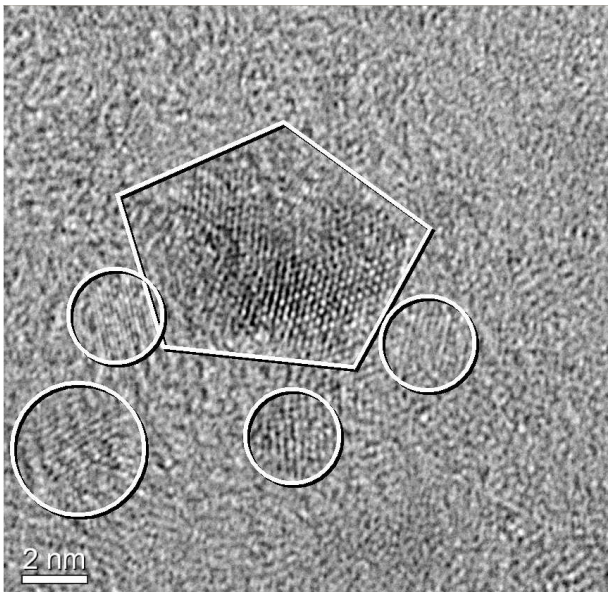


Abbildung 10.9: *HRTEM-Aufnahme verschiedener Ni-Nanopartikeltypen. Die eingekreisten kleinen Partikel sind monokristallin. Das größere, durch den fünfeckigen Rahmen gekennzeichnete Teilchen ist polykristallin. Das Bildmaterial wurde freundlicherweise von Dr. Th. E. Weirich zur Verfügung gestellt.*

Tab. 10.5). In der Messung der Probe C finden sich allerdings zusätzlich Signale bei ca. $640\,\mathrm{eV}$ und ca. $651\,\mathrm{eV}$, die der L2- und L3-Kante von Mangan zuzuordnen sind (siehe Tab. 10.5). Die Anwesenheit dieses Elementes ist nur dadurch zu erklären, dass der zur Herstellung der Laser-Verdampfungstargets verwendete Ni-Stab lokal verunreinigt war. Das verwendete Metall war nur zu $99.5\,\%$ rein und kann daher Fremdstoffe enthalten. Eine Kontamination während der Herstellung des Targets oder der Partikel ist so gut wie ausgeschlossen.

Die leichten Abweichungen der Peakpositionen gegenüber dem Referenzspektrum (iii), die insbesondere bei Probe C oberhalb von $850\,\mathrm{eV}$ zu erkennen sind, sind auf Mess- und Kalibrierfehler des TEM zurückzuführen [97]. Eine quantitative chemische Analyse war aufgrund des Aufnahmemodus bei der Messung der Spektren nicht möglich [97]. Der gegenüber der Referenz abfallende Mittelteil des Spektrums kommt wegen der manuellen Anpassung des abgezogenen Untergrunds zustande.

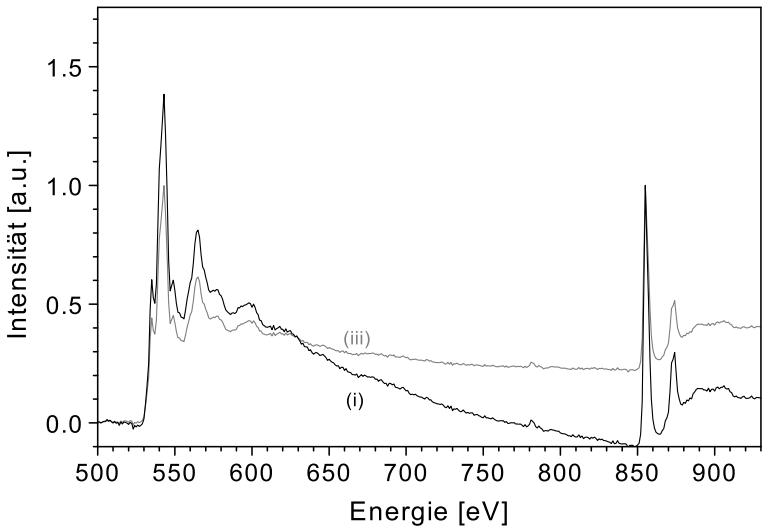
10.4 Optische Eigenschaften

In den optischen Extinktionsspektren der deponierten Ni-Nanopartikel werden durch die Begasung mit Sauerstoff und die gleichzeitige Heizung Veränderungen aufgrund von Oxidation und/oder Erwärmung erwartet. Um diese zu dokumentieren, wurde an deponierten Partikeln vor, während und nach Oxidationsvorgängen in willkürlichen Zeitabständen *in situ* UV-VIS-Transmissionsspektroskopie durchgeführt.

Insgesamt wurden drei verschiedene Proben X, Y, und Z (effektive Massendicken $d_{total,X} \approx 10\,\mathrm{nm}$, $d_{total,Y} \approx 5\,\mathrm{nm}$, $d_{total,Z} \approx 5\,\mathrm{nm}$) für die Untersuchungen hergestellt (Herstellungsparameter entsprechend Kap. 10.2, Abs. 1 und 2) und den folgenden Verfahren ausgesetzt:

Probe X wurde nach der Herstellung *in situ* einer Atmosphäre von $11\,\mathrm{mbar}$ O_2 ($99.9995\,\%$ig rein) ausgesetzt und auf eine Temperatur von $350\,^\circ\mathrm{C}$ geheizt, auf der sie für $5\,\mathrm{h}$ gehalten wurde. Danach kühlte sie auf Raumtemperatur ab. Nach insgesamt $22\,\mathrm{h}$ wurde der Druck auf $500\,\mathrm{mbar}$ O_2 angehoben. Die Probe wurde erneut auf $350\,^\circ\mathrm{C}$ geheizt und dort wieder $5\,\mathrm{h}$ gehalten.

Probe A:



Probe C:

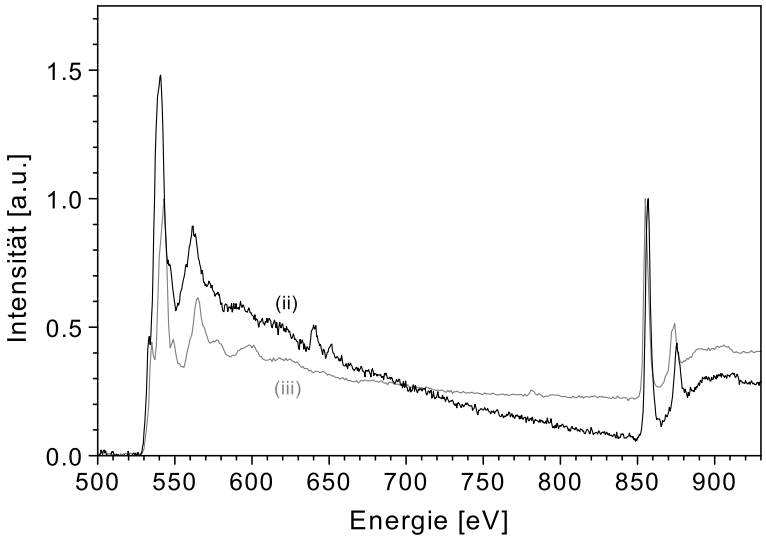


Abbildung 10.10: *EELS-Spektren der Nickel-Proben A und C, normiert auf den Nickelpeak. (i) Spektrum Probe A, (ii) Spektrum Probe C, (iii) Nickeloxid-Vergleichsspektrum (Atlas). Ergebnisse zu Probe B standen nicht zur Verfügung.*

Material	Kante	Energie [eV]
Nickel	L3	852.7
	L2	870.0
Sauerstoff	K1	543.1
Mangan	L3	638.7
	L2	649.9

Tabelle 10.5: *Literaturdaten der Absorptionskanten von Nickel, Sauerstoff und Mangan [96]*

Probe Y lagerte zunächst nach der Deposition auf ein Quarzglas-Substrat für $5\,\mathrm{h}$ bei einem Sauerstoffpartialdruck von $< 10^{-7}\,\mathrm{mbar}$. Danach wurde die Anlage mit $10\,\mathrm{mbar}$ O_2 geflutet. Die Probe wurde auf ca. $350\,^\circ\mathrm{C}$ aufgeheizt und anschließend in der Sauerstoffatmosphäre abgekühlt.

Probe Z wurde im Vakuum ($O_2 < 10^{-7}\,\mathrm{mbar}$) auf $350\,^\circ\mathrm{C}$ geheizt und dann mit $10\,\mathrm{mbar}$ O_2 begast. Die Temperatur wurde in dieser Atmosphäre für mehr als $10\,\mathrm{h}$ gehalten. Danach kühlten die Nanopartikel in der O_2-Atmosphäre ab und wurden anschließend wieder auf $350\,^\circ\mathrm{C}$ geheizt.

Eine Auswahl der aufgenommenen optischen Messungen ist für jede der drei Versuchsreihen in den Abb. 10.11, 10.12 und 10.13 dargestellt. Die Graphen wurden in allen drei Abbildungen gegenüber den Rohdaten geglättet.

Abb. 10.11 gibt die Extinktionsspektren der Probe X wieder. Mit zunehmender Oxidation (von (i) nach (iv)) nimmt bei ihnen die Höhe der Extinktion ab, was mit der zunehmenden Transparenz der Probe aufgrund des größer werdenden Oxidanteils zusammenhängt. Es ist klar zu erkennen, dass die niederenergetische Flanke bis etwa $\hbar\omega = 3.0\,\mathrm{eV}$ bei allen vier Graphen weder durch das Heizen noch durch die zunehmende Oxidation beeinflusst wird. Änderungen treten erst oberhalb dieses Werts auf. Es ist zudem festzustellen, dass die zwischen $3.0\,\mathrm{eV}$ und $3.5\,\mathrm{eV}$ einsetzende Absorptionskante mit zunehmender Oxidation der Partikel an Steilheit zunimmt und zu niedrigeren Energien hin verschiebt. Die weitgehende Übereinstimmung der Kurven (ii) und (iii) unterhalb von $\hbar\omega = 4.0\,\mathrm{eV}$ liegt daran, dass beide trotz der verstrichenen Zeit von $17\,\mathrm{h}$ zwischen den beiden Messungen den gleichen Oxidationgrad aufweisen, weil die bereits vorhandenen Oxidhüllen selbstschützend sind (siehe Kap. 10.1). Deswegen wirkt sich die Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks von 11 auf $500\,\mathrm{mbar}$ bei Raumtemperatur kaum aus.

Abhängig von der Probentemperatur zeigen sich in den Spektren zwei verschiedene Verläufe. Der erste tritt bei Raumtemperatur auf (Kurven (i) und (iii)) und zeichnet sich durch einen monotonen Anstieg der Extinktion bis zum Ende des Spektrums bei $\hbar\omega \approx 5.0\,\mathrm{eV}$ aus. Dabei sind bei $\hbar\omega \approx 4.4\,\mathrm{eV}$ und $\hbar\omega \approx 4.9\,\mathrm{eV}$ leichte Schultern zu erkennen. Diese bilden sich bei $T = 350\,^\circ\mathrm{C}$ (Kurven (ii) und (iv)) zu eindeutigen Maxima aus. Zusätzlich nimmt die Extinktion von $\hbar\omega \approx 4.4\,\mathrm{eV}$ zu höheren Energien ab und es taucht bei etwa $\hbar\omega = 4.0\,\mathrm{eV}$ eine Erhebung auf. Beim Vergleich dieses Befundes mit den Daten der Proben Y (Abb. 10.12) und Z (Abb. 10.13) zeigt sich, dass diese Strukturen nicht bei den anderen Proben reproduzierbar und damit als singulär für die Probe X zu betrachten sind. Der Grund für ihr Auftreten konnte nicht ermittelt werden.

Probe Y (Abb. 10.12) zeigt die Entwicklung des Spektrums in Abhängigkeit von der Oxidationszeit und insbesondere von der Oxidationstemperatur. Betrachtet man die Kurven (i) und (ii) so fällt auf, dass sich nur minimale Änderungen des Verlaufs während der fünfstündigen Lagerung im Vakuum (O_2-Partialdruck $< 10^{-7}\,\mathrm{mbar}$, Raumtemperatur) ergeben. Auch die kurzzeitige Begasung (wenige Minuten) mit $10\,\mathrm{mbar}$ O_2 (Kurve (ii)) hat keinen Einfluss. Der Unterschied in der Höhe scheint nicht physikalisch begründbar und wird auf systematische Messungenauigkeiten zurückgeführt. Während der Aufheizphase ist bei einer Temperatur von $T = 200\,^\circ\mathrm{C}$ (Kurve (iii)) eine Verschiebung der oberhalb von $\hbar\omega = 3.0\,\mathrm{eV}$ einsetzenden Absorptionskante zu niedrigeren Energien und eine Zunahme ihrer Steilheit zu bemerken. Dies ist offensichtlich dem Anwachsen des Oxidanteils in den Partikeln zuzuordnen. Dass die Extinktion oberhalb der Werte von Kurve (ii) liegt, entspricht allerdings nicht den Erwartungen für eine aufgrund von Oxidation transparenter werdenden Probe und scheint ebenfalls auf systematischen Messungenauigkeiten zu beruhen. Bei $350\,^\circ\mathrm{C}$ (Kurve (iv)) ist die spektrale Veränderung am größten. Die Extinktion ist unterhalb von $4\,\mathrm{eV}$ über den gesamten Bereich des Spektrums abgesunken und die Absorptionskante deutlich gegenüber (i)-(iii) ins Rote verschoben. Ihr Verlauf nähert sich einem dielektrischen Verhalten an.

Die Ergebnisse der Untersuchung an Probe Z (Abb. 10.13 (a) und (b)) zeigen das Verhalten der nicht oxidierten bzw. stark oxidierten Nanopartikel während des Erwärmens. In Grafik (a) sind die Spektren der reinen Ni-Nanopartikelproben dargestellt. In ihnen treten Veränderungen beim Übergang von Raum-

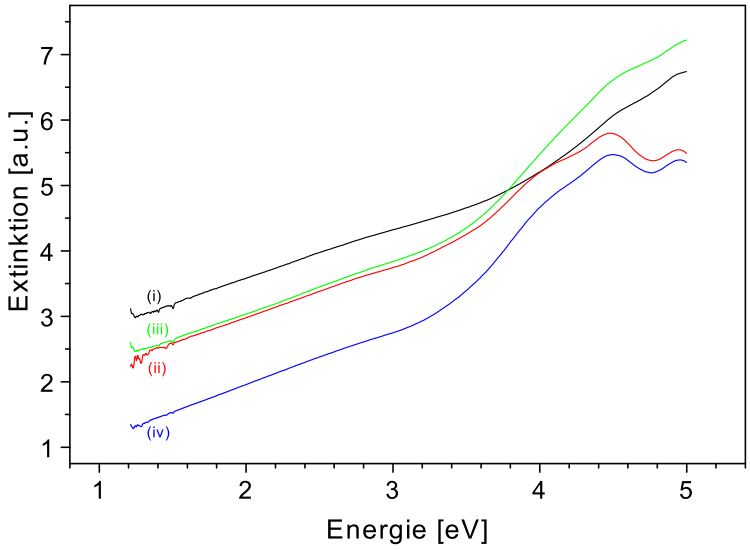


Abbildung 10.11: *Ausgewählte optische Spektren der Ni-Nanopartikelprobe X während der Oxidation bei verschiedenen Temperaturen. Die Kurven sind gegenüber den Rohdaten geglättet. Im Folgenden sind die verstrichene Zeit seit Beginn der Messung, der O_2-Partialdruck und die Probentemperatur aufgeführt: (i) schwarz: $t = 0\,h$, 11 mbar O_2, RT; (ii) rot: $t = 5\,h$, 11 mbar O_2, $350\,°C$; (iii) grün: $t = 22\,h$, 500 mbar O_2, RT; (iv) blau: $t = 27\,h$, 500 mbar O_2, $350\,°C$.*

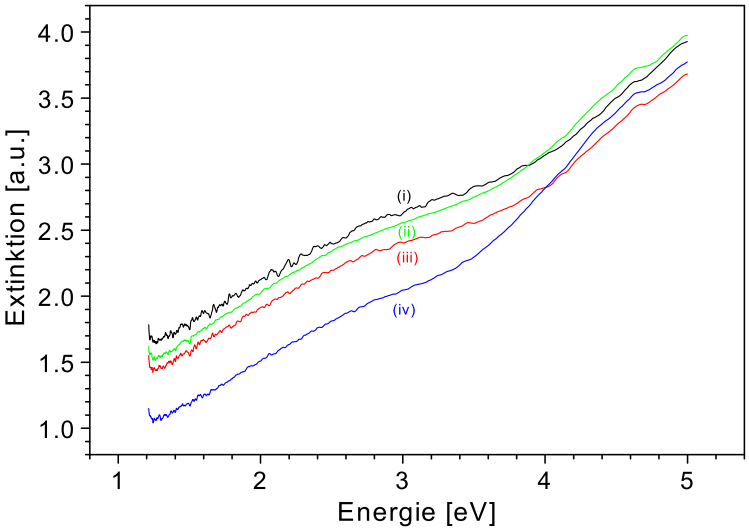


Abbildung 10.12: *Ausgewählte optische Spektren der Ni-Nanopartikelprobe Y während der Oxidation bei verschiedenen Temperaturen. Die Kurven sind gegenüber den Rohdaten geglättet. Im Folgenden sind die verstrichene Zeit seit Beginn der Messung, der O_2-Partialdruck und die Probentemperatur aufgeführt: (i) schwarz: $t = 0\,h$, $< 10^{-7}$ mbar O_2, RT; (ii) rot: $t = 5\,h$, 10 mbar O_2, RT; (iii) grün: $t = 5\,h$, 10 mbar O_2, $200\,°C$; (iv) blau: $t = 5\,h$, 10 mbar O_2, $350\,°C$.*

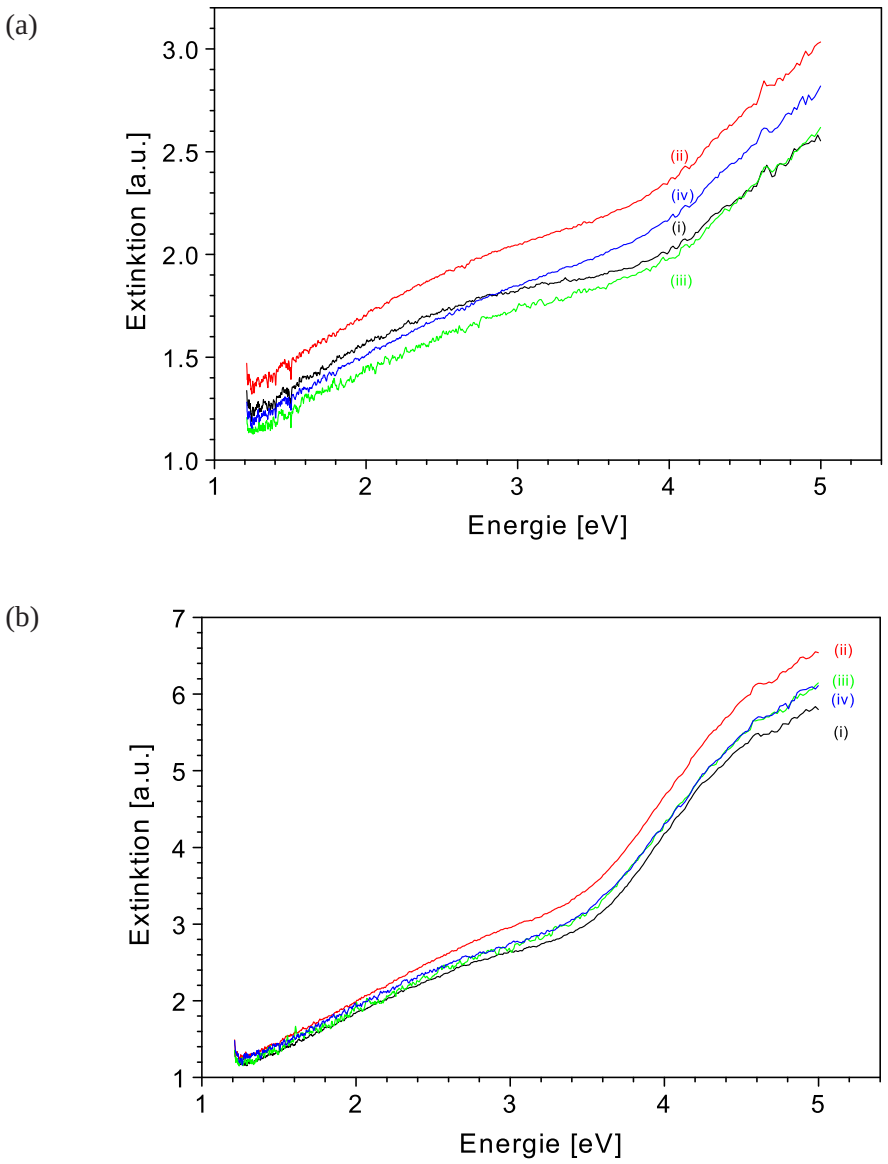


Abbildung 10.13: *Ausgewählte optische Spektren der Ni-Nanopartikelprobe Z. Die Kurven sind gegenüber den Rohdaten geglättet. Im Folgenden sind die verstrichene Zeit seit Beginn der Messung, der O_2-Partialdruck und die Probentemperatur aufgeführt. (a) Temperaturabhängigkeit des Spektrums von nicht oxidierten Nickel-Nanopartikeln bei $< 10^{-7}$ mbar O_2: (i) schwarz: $100\,^{\circ}C$; (ii) rot: $300\,^{\circ}C$; (iii) grün: $350\,^{\circ}C$; (iv) blau: $350\,^{\circ}C$. Die Messungen (iii) und (iv) erfolgten unmittelbar hintereinander. (b) Temperaturabhängigkeit des Spektrums stark oxidierter Ni-Teilchen bei 11 mbar O_2: (i) schwarz: RT; (ii) rot: $200\,^{\circ}C$; (iii) grün: $300\,^{\circ}C$; (iv) blau: $350\,^{\circ}C$.*

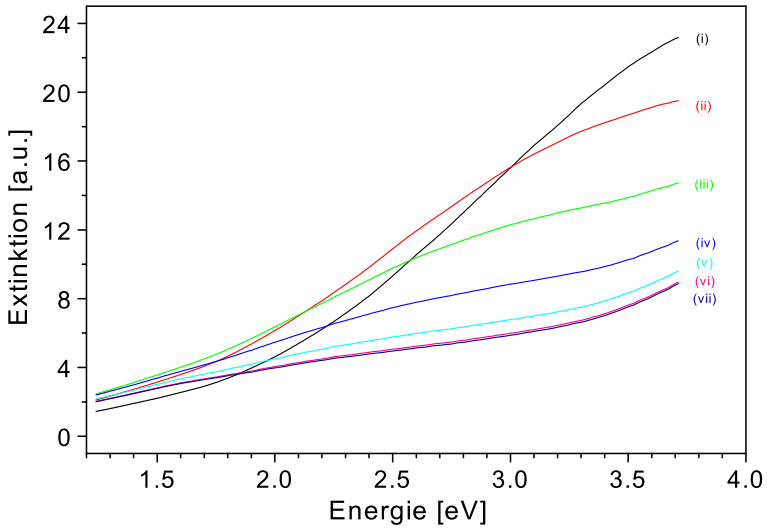


Abbildung 10.14: *Erweiterte Mie-Rechnungen für Ni/NiO-Kern-Hülle-Teilchen. Aufgetragen ist die Extinktion für Nanopartikel mit Kernradius/Hüllendicke: (i)* 6 *nm/*0 *nm, (ii)* 5 *nm/*1 *nm, (iii)* 4 *nm/*2 *nm, (iv)* 3 *nm/*3 *nm, (v)* 2 *nm/*4 *nm, (vi)* 1 *nm/*5 *nm, (vii)* 0 *nm/*6 *nm. Die Partikel sind eingebettet in ein effektives Medium mit* $\varepsilon_m = 1.25$*, um die Wechselwirkungen mit Substrat und Vakuum in Näherung zu simulieren.*

temperatur zu höheren Temperaturen auf. Die Schulter bei $\hbar\omega \approx 3.8\,\mathrm{eV}$ verliert zwischen Kurve (i) (Raumtemperatur) und (ii) ($T = 100\,^\circ\mathrm{C}$) deutlich an Ausprägung. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine strukturelle Umwandlung z. B. aufgrund von Annealing. Bei höheren Temperaturen lässt sich keine Modifikation der Spektren mehr feststellen. Es ist schwer zu entscheiden, ob die Abnahme der Extinktion von (ii) bis (iv) durch Oxidation bedingt ist – was aufgrund des in der Apparatur vorhandenen Restgases durchaus denkbar ist – oder durch Messfehler, die durch die Dejustage der Probe oder des Lichtweges in der Probe, durch Verschiebung des Nullpunktes, usw. hervorgerufen werden, verursacht ist. Eine gesicherte Aussage lässt sich nicht treffen. Grafik (b) enthält die optischen Daten, die nach der mehr als $10\,\mathrm{h}$ dauernden Heizphase in $10\,\mathrm{mbar}$ O_2 aufgenommen wurden. Es zeigt sich keine wesentliche temperaturabhängige Änderung in der Kurven. Man kann daher davon ausgehen, dass eine Sättigung der Oxidation eingetreten ist.

Für eine weiterführende Diskussion wurden erweiterte Mie-Rechnungen für monodisperse, runde Ni/NiO-Kern-Hülle-Teilchen mit einem Radius von $R = 6\,\mathrm{nm}$ durchgeführt, bei denen sowohl die Hüllendicke als auch der Kernradius variiert wurde. Die Grundlage bildeten die dielektrischen Funktionen des Massivmaterials aus [92] und [93] (siehe Kap. 10.1). Da die Teilchen im Experiment auf einem Substrat (Suprasil 1-Quarzglas) lagen und ansonsten von Vakuum umgeben waren, wurde ein effektiver Brechnungsindex von $\varepsilon_m = 1.25$ für die Matrix angenommen, um den Einfluss beider Medien in Näherung zu berücksichtigen[4]. Die entsprechenden Graphen sind in Abb. 10.14 dargestellt. Da die optischen Konstanten für NiO nur bis $\hbar\omega \approx 3.7\,\mathrm{eV}$ verfügbar waren, beschränken sich die errechneten Spektren auf den Bereich unterhalb dieses Wertes und erfassen wesentlich die Beiträge der Metallelektronen. Das führt zwangsweise dazu, dass über alle Veränderungen im hochenergetischen Teil der Spektren vom theoretischen Standpunkt aus keine Aussagen gemacht werden können.

Es ist zu allererst anzumerken, dass die Übereinstimmung der berechneten und der gemessenen Spek-

[4] Im Allgemeinen ist das Problem der Wechselwirkung deponierter Teilchen mit ihrer Umgebung nicht gelöst. Nähere Informationen hierzu finden sich in [2].

Probe	Typ	d_{total} [nm]
A	1	39
B	2	17
C	3	20

Tabelle 10.6: *Effektive Massendicken d_{total} der für die magnetischen Untersuchung hergestellten Proben*

tren nur eingeschränkt gegeben ist, wie ein Vergleich von Abb. 10.14 mit den Abb. 10.11 und 10.12 zeigt. Der Grund hierfür liegt darin, dass für die Simulationen die Werte der dielektrischen Funktionen des Massivmaterials bzw. dünner Schichten verwendet wurden, die nicht mit den tatsächlichen $\varepsilon(\omega)$ der Partikel übereinstimmen müssen. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dass sie aufgrund der Kleinheit der Partikel einen abweichenden Verlauf nehmen. Auch ist das zugrundeliegende Modell nicht vollkommen zutreffend. In den Rechnungen wurde davon ausgegangen, dass die Grenzfläche zwischen dem Oxid und dem Nickelkern scharf und der Teilchenradius konstant ist. In der Realität ist dies nicht der Fall, da einerseits die Sauerstoffkonzentration zwischen Kern und Hülle nicht abrupt auf Null fällt (siehe Abb. 10.6 und 10.7) und andererseits sich das Teilchen durch den Einbau des Sauerstoffs in das Kristallgitter vergrößert (siehe Kap. 10.3). Beide Faktoren sind jedoch schwer zu quantifizieren und daher außer Acht gelassen worden.

Trotz der Abweichungen sind Übereinstimmungen grundlegender Tendenzen zwischen den experimentellen Daten und den Simulationen zu finden. Zum einen sinkt die Extinktion oberhalb von $\hbar\omega \approx 2.0\,\mathrm{eV}$ mit zunehmender Hüllendicke ab, wie es aufgrund der zunehmenden Transparenz der Probe zu erwarten ist. Zum anderen zeigt sich, dass die Kurven oberhalb von $\hbar\omega \approx 3.0\,\mathrm{eV}$ aufgrund der sich vergrößernden Oxidhüllendicke und dem dadurch schrumpfenden Kern von einer konvexen in eine konkave Krümmung übergehen. Der Umschlag findet bei einer Hüllendicke von ca. $2\,\mathrm{nm}$ statt. Der an Ausprägung gewinnende hochenergetische Anstieg (ab ca. $\hbar\omega \approx 3.5\,\mathrm{eV}$) ist der Zunahme an NiO in den Teilchen zuzuschreiben. Er verschiebt mit zunehmender Hüllendicke zu niedrigeren Energien, was ebenfalls für die Zunahme des dielektrischen Charakters typisch ist. In den experimentellen Spektren ist dieses Verhalten bei den Probe X und Y zu beobachteten.

10.5 Magnetische Eigenschaften

Zusammen mit den TEM-Netzchen A, B und C aus Kapitel 10.3 wurden in den selben Versuchen drei dicke Nanopartikelschichten auf speziell zugeschnittenen Suprasil 1-Substraten mit Abmessungen von $5\,\mathrm{mm} \times 10\,\mathrm{mm}$ deponiert, um Proben für magnetische Messungen zu präparieren. Speziell wurden mit ihnen Aufnahmen von Field Cooling-/Zero Field Cooling-Kurven und Hysteresen durch Frau A. Tillmanns vom II. Physikalischen Institut IIA der RWTH Aachen durchgeführt. Verwendet wurde das in Kap. 3.3 vorgestellte SQUID. Die Proben sind aufgrund der identischen Herstellung ebenfalls mit den Buchstaben A, B und C benannt. Ihre effektiven Massendicken sind in Tab. 10.6 aufgeführt. Es ist zu bemerken, dass die Proben einen deutlichen Schichtdickengradienten aufwiesen, der durch einen leicht dejustierten Nanopartikelstrahl zustande kam. Die in der Tabelle präsentierten Daten sind deshalb nur näherungsweise richtig. Die Auswertung der magnetischen Eigenschaften stützt sich nicht auf sie.

10.5.1 Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung

Um die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung zu bestimmen, wurden mit den Proben A, B und C sogenannte *Temperaturscans* aufgenommen (Abb. 10.15, 10.16 und 10.17). Dazu wurde die Probentemperatur abgesenkt und ein konstantes Kühlfeld von $1\,\mathrm{T}$ konnte bei Bedarf (Field Cooling) angelegt werden. Die eigentliche Magnetisierungsmessung mit dem SQUID wurde mit einem magnetischen

Messfeld von $5\,\mathrm{mT}$ bzw. $100\,\mathrm{mT}$ durchgeführt. Für die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der Ni-Nanopartikel wurden die Messverfahren des Field Coolings und des Zero Field Coolings verwendet. Die Messungen wurden wie folgt durchgeführt:

Zur Aufnahme der Field Cooling-Kurven (FC) wurden die Nanopartikel-Proben bei Raumtemperatur in das Einkühlfeld von $1\,\mathrm{T}$ gebracht und in ihm auf eine Temperatur von $T = 5\,\mathrm{K}$ abgekühlt (in Abb. 10.15-10.17 nicht dargestellt). Dann wurde das Feld auf die Messfeldstärken von $B = 5\,\mathrm{mT}$ bzw. $B = 100\,\mathrm{mT}$ abgesenkt und das SQUID mit Probe langsam auf $T = 330\,\mathrm{K}$ erwärmt. Die Messung der Magnetisierung der Nanopartikel während dieses Field Heatings (FH) ergab die mit (1) in den Abbildungen gekennzeichneten Messkurven. Anschließend wurden die Proben erneut auf $T = 5\,\mathrm{K}$ abgekühlt, wobei das Messfeld von $B = 5\,\mathrm{mT}$ bzw. $B = 100\,\mathrm{mT}$ eingeschaltet blieb (Kurvenbezeichnung: (2)).

Der Bestimmung der Zero Field Cooling-Kurve ging das Abkühlen der Probe auf $T = 5\,\mathrm{K}$ im Nullfeld[5] voran (Zero Field Cooling). Danach wurde das Messfeld von $B = 5\,\mathrm{mT}$ bzw. $B = 100\,\mathrm{mT}$ eingeschaltet und die Proben im SQUID bis $T = 330\,\mathrm{K}$ erwärmt. Die entsprechenden Daten sind in den Graphen mit (3) markiert. Die darauf folgende erneute Abkühlung auf $T = 5\,\mathrm{K}$ im Messfeld trägt die Bezeichnung (4).

Zu den Messungen ist allgemein zu sagen, dass die Kurven (2) und (4) deckungsgleich sein sollten, wenn die Ordnungstemperaturen von Nickel und Nickeloxid für die Nanopartikel unterhalb von $T = 330\,\mathrm{K}$ liegen. Denn es stellt sich dann oberhalb dieser Temperaturen eine statistische Anordnung aller magnetischen Momente im FM und AFM ein, die unabhängig von der Messgeschichte ist und damit zu gleichen Ergebnissen beim anschließenden Abkühlen führt. Dies ist auch annähernd bei allen drei Proben zu erkennen. Der Verlauf der beiden Messungen ist ähnlich, allerdings stimmt die Höhe nicht überein, was aber auf interne Messungenauigkeiten des SQUIDs zurückgeführt werden kann [18]. Zur Korrektur dieses Problems wurden die Höhen der Graphen (2) und (4) bei den Proben A und C aneinander angeglichen. Die damit verbundenen Verschiebungen des Absolutwerts der Magnetisierung betrugen $\Delta M < 1 \times 10^{-5}$ emu. Die Kurven der Probe B konnten so nicht behandelt werden, da hier Schwankungen innerhalb der Kurven selbst auftreten, die zu einem Auseinanderlaufen von (2) und (4) für $T \to 0$ führen. Eine Anpassung war hier daher nicht möglich.

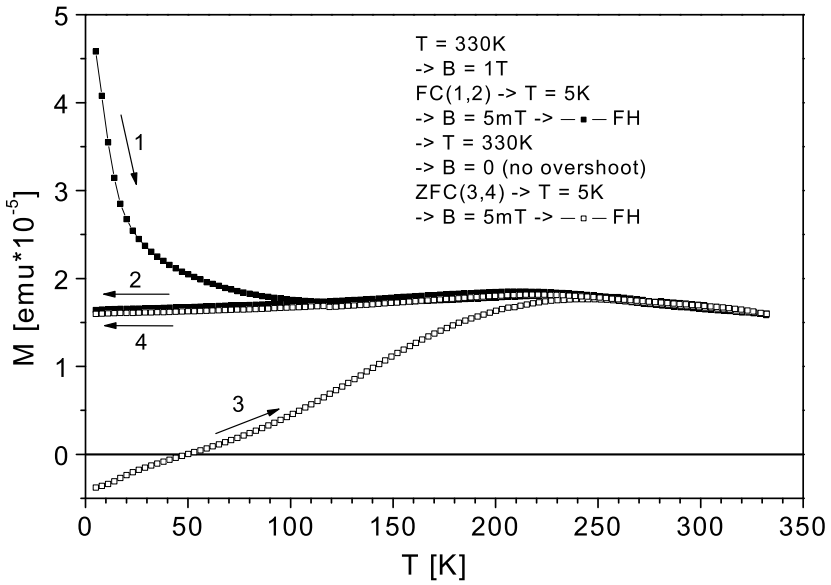
Aufgrund der verschiedenen effektiven Massendicken der Proben, des beobachteten Schichtgradienten und des unbekannten Verhältnisses von Ni zu NiO sind quantitative Aussagen über die Magnetisierung bei allen Proben nicht möglich. Die Auswertung macht deshalb hauptsächlich nur qualitative Aussagen.

Ein unerwartetes Ergebnis ist anzumerken. Die ZFC-Kurven (Kurven (3)) weisen teilweise zu Beginn eine negative Magnetisierung auf, wie in den Abb. 10.15 (a) und 10.17 (a) und (b) zu erkennen ist. Sie ist wahrscheinlich auf ein negatives magnetisches Restfeld im SQUID beim Einkühlen zurückzuführen, das eine leichte Vorzugsrichtung für die magnetischen Momente der Partikel vorgegeben und somit zu einer Magnetisierung geführt hat. Es könnte allerdings auch sein, dass bei Raumtemperatur keine rein statistische Orientierung der magnetischen Momente vorlag, sondern benachbarte Partikel bereits eine gewisse Kopplung aufwiesen, was ebenfalls zu einer (spontanen) Magnetisierung der Probe geführt haben könnte.

Für die Bestimmung des temperaturabhängigen magnetischen Verhaltens sowie der Maximaltemperatur T_{max} wurden die ZFC-Kurven (3) herangezogen. Zu erwarten ist bei einem superparamagnetischen Verlauf, dass oberhalb von $T_{max} \approx T_N$ die Temperaturabhängigkeit direkt in das paramagnetische T^{-1}-Gesetz (Gl. 9.8) übergeht (Kap. 9.2). Ist dies nicht der Fall, dann sollte ferromagnetisches Verhalten mit einer Abhängigkeit $\propto T^{3/2}$ (Gl. 9.7) auftreten, das erst bei höheren Temperaturen in das „normale“ paramagnetische übergeht.

[5] Unter Nullfeld ist zu verstehen, dass ein externes Magnetfeld nicht eingeschaltet war ($B = 0$). Ein Restfeld kann im SQUID allerdings vorhanden sein.

(a)



(b)

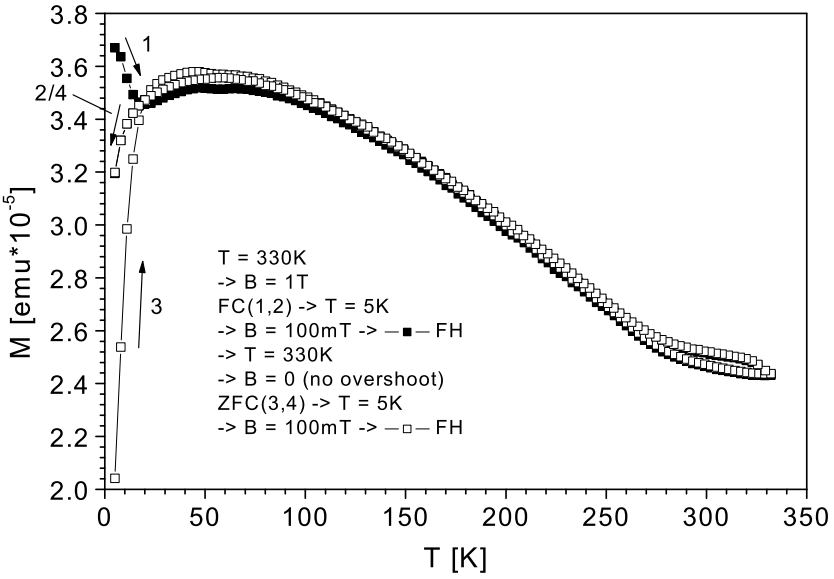
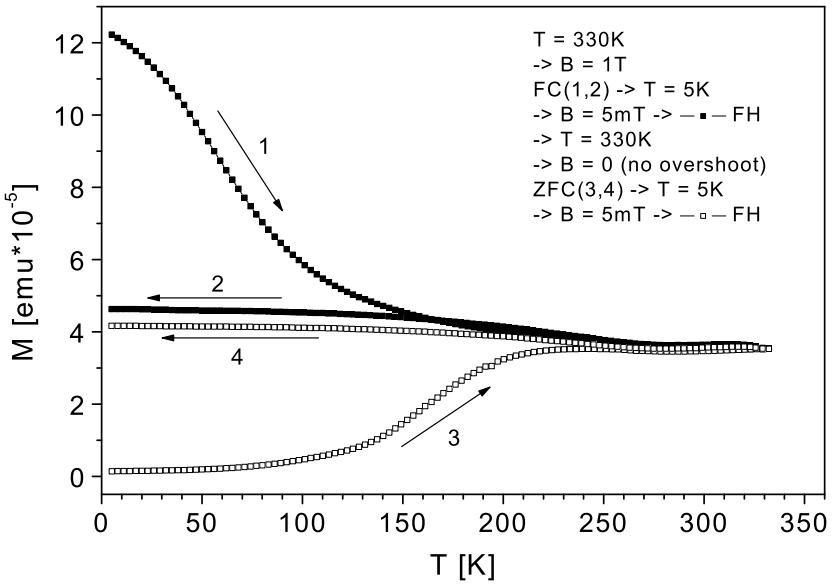


Abbildung 10.15: *Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur für Probe A. Gezeigt sind die Messungen während der Erwärmung und Abkühlung der Proben nach Präparation mittels Field Cooling (FC) bzw. Zero Field Cooling (ZFC) in einem Messfeld von (a)* $5\,mT$*, (b)* $100\,mT$*. Die Legenden enthalten den Ablauf der Messung, der mit dem im Text beschriebenen übereinstimmt. Die Pfeile an den Messkurven geben die Richtung (Erwärmung/Abkühlung) an. „no overshoot“ bezeichnet den Messmodus des SQUID (Restfeld* $< 3\,mT$*). Die Kurven (2) und (4) liegen in Grafik (b) genau übereinander.*

(a)



(b)

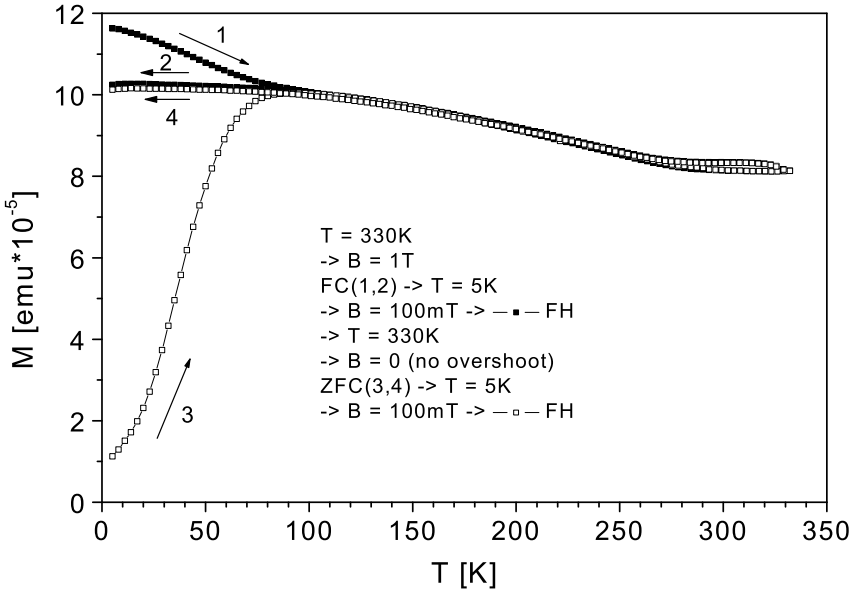
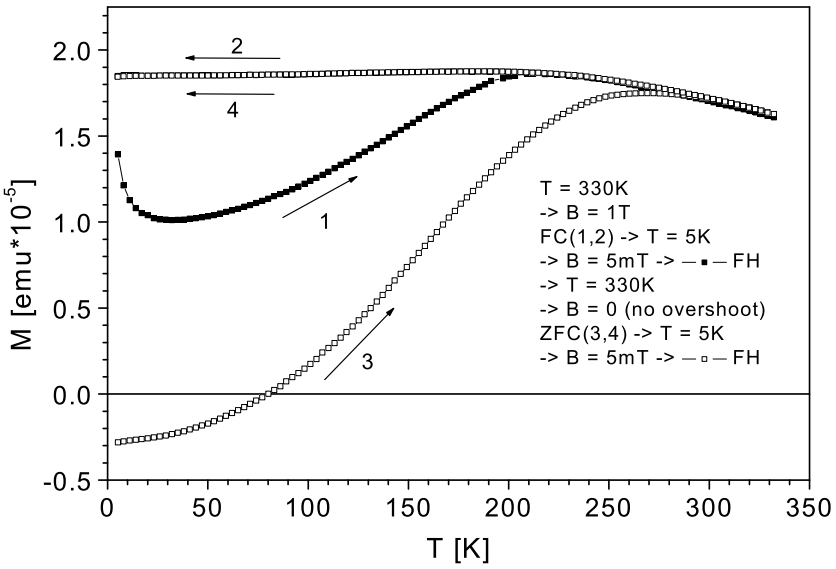


Abbildung 10.16: *Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur für Probe B. Gezeigt sind die Messungen während der Erwärmung und Abkühlung der Proben nach Präparation mittels Field Cooling (FC) bzw. Zero Field Cooling (ZFC) in einem Messfeld von (a)* $5\,mT$*, (b)* $100\,mT$*. Die Legenden enthalten den Ablauf der Messung, der mit dem im Text beschriebenen übereinstimmt. Die Pfeile an den Messkurven geben die Richtung (Erwärmung/Abkühlung) an. „no overshoot“ bezeichnet den Messmodus des SQUID (Restfeld* $< 3\,mT$*).*

(a)



(b)

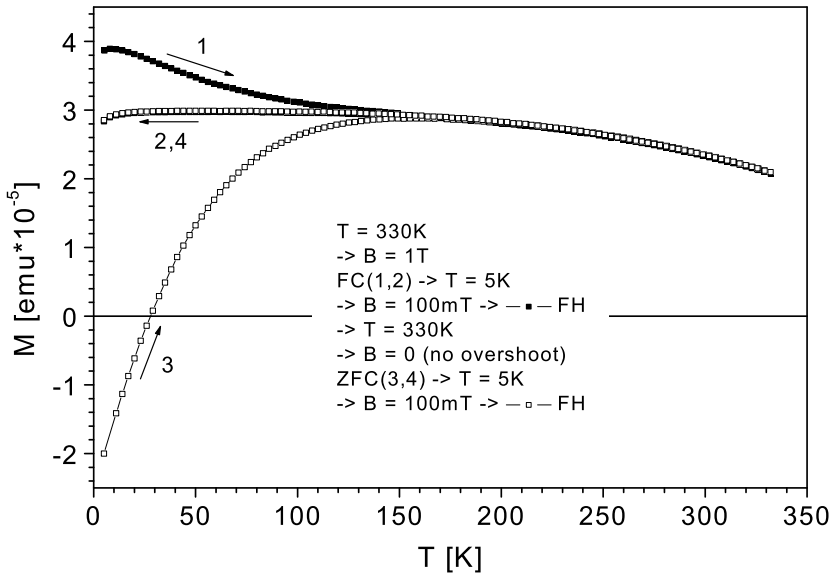


Abbildung 10.17: *Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur für Probe C. Gezeigt sind die Messungen während der Erwärmung und Abkühlung der Proben nach Präparation mittels Field Cooling (FC) bzw. Zero Field Cooling (ZFC) in einem Messfeld von (a)* $5\,mT$*, (b)* $100\,mT$*. Die Legenden enthalten den Ablauf der Messung, der mit dem im Text beschriebenen übereinstimmt. Die Pfeile an den Messkurven geben die Richtung (Erwärmung/Abkühlung) an. „no overshoot“ bezeichnet den Messmodus des SQUID (Restfeld* $< 3\,mT$*). Die Kurven (2) und (4) liegen übereinander.*

Probe	T_{max} [K]
A	~ 245
B	~ 245
C	~ 266

Tabelle 10.7: *Temperaturen des Maximums der Magnetisierung T_{max} der Proben A, B, C bei 5 mT. Die Daten wurden aus den ZFC-Kurven der Abb. 10.15 (a), 10.16 (a) und 10.17 (a) gewonnen.*

Temperaturscans bei 5 mT

Die Bestimmung der Temperaturen T_{max} bei einem Messfeld von $B = 5\,\mathrm{mT}$ wurde anhand der ZFC-Kurven (3) der Abb. 10.15 (a), 10.16 (a) und 10.17 (a) durchgeführt. Die Werte sind in Tabelle 10.7 zusammengefasst. Sie liegen alle im Bereich von ungefähr $250\,\mathrm{K}$ und sind damit weit unterhalb der Raumtemperatur. Diese Daten sind allerdings sehr ungenau, da T_{max} größenabhängig ist und die Proben jeweils eine Teilchengrößenverteilung aufweisen. Zudem wirken sich die nicht einheitlichen Oxidhüllendicken ebenfalls auf die Genauigkeit aus.

Eine Auswertung des temperaturabhängigen magnetischen Verhaltens oberhalb der Maximaltemperatur konnte nicht durchgeführt werden, da bei allen Proben der Verlauf weder dem paramagnetischen T^{-1}- noch dem ferromagnetischen $T^{3/2}$-Gesetz gehorcht. Um verwertbare Ergebnisse zu bekommen, hätten die Messungen wahrscheinlich zu wesentlich höheren Temperaturen fortgesetzt werden müssen.

Ein ungewöhnlicher Verlauf tritt bei Probe B auf. Hier sinkt die Magnetisierung oberhalb von $250\,\mathrm{K}$ nicht ab, sondern mündet in ein (fast) konstantes $M(T)$. Welcher Effekt hierfür verantwortlich ist, konnte nicht geklärt werden. Offensichtlich ist aber, dass die Abnahme der Magnetisierung behindert, also durch eine gewisse magnetische Ordnung überlagert wird.

Die FC-Kurven zeigen zwei grundsätzlich verschiedene Verläufe der Magnetisierung: Bei den Proben A und B sinkt die Field Heating-Kurve (1) auf die Kurve (2) ab. Dies ist den ausgerichteten magnetischen Momenten der Teilchen zu verdanken, die durch das Einkühlfeld von $1\,\mathrm{T}$ in Richtung des Feldes angeordnet und bei niedrigen Temperaturen in dieser Position eingefroren werden. Beim Field Heating mit dem kleinen Messfeld von $5\,\mathrm{mT}$ bleibt die Ausrichtung nur solange erhalten, bis die im System vorhandene thermische Energie ausreicht, um die magnetischen Momente fluktuieren zu lassen. Die Magnetisierung nimmt dann entsprechend der Temperatur bis zu dem mit dem Messfeld verträglichen Gleichgewicht zwischen thermischer Unordnung und feldinduzierter Ausrichtung ab. Die Temperaturen, bei denen das der Fall ist, sind $T \approx 110\,\mathrm{K}$ für Probe A und $T \approx 170\,\mathrm{K}$ für Probe B. Probe C zeigt ein qualitativ anderes Verhalten. Hier liegt die Kurve (1) unterhalb der Abkühlkurve (2). Sie sinkt zunächst mit steigender Temperatur, um dann jedoch anzusteigen und sich bei $T \approx 210\,\mathrm{K}$ mit (2) zu vereinigen. Dieser Effekt ist vollkommen unerwartet und konnte im Rahmen dieser Arbeit auch nicht identifiziert werden.

Die Temperaturscans bei $5\,\mathrm{mT}$ werden aufgrund der Vielzahl der nicht erklärbaren Phänomene in den weiteren Auswertungsteilen nicht mehr berücksichtigt.

Temperaturscans bei 100 mT

Die Graphen der Messungen bei einem Feld von $100\,\mathrm{mT}$ sind in den Abb. 10.15 (b), 10.16 (b) und 10.17 (b) zu sehen. Aus den ZFC-Kurven wurden die Maximaltemperaturen bestimmt. Sie sind in Tab. 10.8 aufgelistet.

Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung oberhalb T_{max} ist ferromagnetisch. Die Curie-Temperaturen aller drei Proben wurden durch Anpassung des $T^{3/2}$-Gesetzes

$$M(T) = M(0)\left(1 - AT^{3/2}\right)$$

Probe	T_{max} [K]	T_C [K]	Exponent des Fits
A	~ 44	~ 578	1.65
B	~ 95	~ 747	1.74
C	~ 161	~ 577	3.14

Tabelle 10.8: *Auswertung der Messdaten der Proben A, B, C bei einem Messfeld von* $100\,mT$. T_{max} *bezeichnet die Temperatur im Maximum der Magnetisierung und* T_C *die Curie-Temperatur des ferromagnetischen Kerns. Die Werte enthalten die Einflüsse der Verteilung von Kerngröße und Hüllendicke in den Messproben. Der Exponent des Fits bezieht sich auf einen von V. Schneider [18] durchgeführten, nicht in den Abbildungen eingezeichneten Fit, der die Abnahme der Magnetisierung am besten beschreibt (siehe Text).*

(siehe auch Gl. 9.7, A ist eine Konstante) an die abfallende Flanke der Zero Field Cooling-Kurven und durch Extrapolation auf $M(T) = 0$ bestimmt (siehe Abb. 10.18, 10.19 und 10.20). Der Schnittpunkt der Fits mit der Abszisse ergibt $M(T_C) = 0$, woraus T_C folgt (siehe Tab. 10.8). Zum Vergleich: T_C des massiven Materials beträgt $631\,\mathrm{K}$ (Kap. 10.1).

Es ist zu erwähnen, dass die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment teilweise nicht gut ist. Aus diesem Grund wurde ein zweiter Fit mit variablem Exponenten durchgeführt, um den Verlauf besser nachvollziehen zu können. Die ermittelten Exponenten sind ebenfalls in Tab. 10.8 aufgelistet. Sowohl für Probe A als auch für Probe B sind sie mit 1.65 bzw. 1.74 in guter Übereinstimmung mit dem Wert $3/2$. Bei der Probe C ist allerdings eine Abweichung von mehr als einem Faktor 2 zu verzeichnen. Dies ist wahrscheinlich mit dem sehr hohen Anteil des antiferromagnetischen NiO zu erklären, das offenbar so stark mit dem ferromagnetischen Ni im Inneren der Partikel wechselwirkt, dass das effektive magnetische Signal nicht mehr dem $T^{3/2}$-Gesetz entspricht. Die Curie-Temperatur ist daher mit einer hohen Unsicherheit belegt und muss mit Vorsicht betrachtet werden.

Bei den Proben A und B geht jeweils bei $T \approx 260\,\mathrm{K}$ das ferromagnetische Verhalten in eine T^{-1}-Abhängigkeit über, wie durch die eingezeichneten Fits gezeigt werden kann. Dies ist ein eindeutiger Hinweis darauf, dass dort der Phasenübergang vom Ferro- zum Paramagnetismus stattfindet, der laut Theorie durch die Änderung der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von $T^{3/2}$ zu T^{-1} charakterisiert ist (siehe Kap. 9.1). Die Übereinstimmungen zwischen den Fits und den experimentellen Daten sind bei beiden Kurven gut, obwohl wesentlich weniger Datenpunkte für die Anpassung zur Verfügung standen, als für die Simulation des ferromagnetischen Bereichs. Bei Probe B (Abb. 10.19) vollzieht die Rechnung das Experiment allerdings schlechter nach als bei Probe A (Abb. 10.18), bei der die Messung und der Fit fast deckungsgleich sind.

Probe C zeigt keinen Phasenübergang. Er liegt offensichtlich außerhalb des Messbereichs.

Néel-Temperaturen

Die Temperatur des Maximums der Magnetisierung T_{max} ist entsprechend Kap. 9.2.2 und der Referenz [85] gleich der Néel-Temperatur T_N von NiO.

Die Ergebnisse in Tab. 10.8 zeigen einen direkten Zusammenhang zwischen der Néel-Temperatur und dem Oxidationsgrad der Teilchen. Je größer der Anteil von NiO in den Partikeln ist, desto höher liegt auch T_N. Dies entspricht den Erwartungen, denn T_N sollte mit zunehmender NiO-Hüllendicke ansteigen und sich dem Wert des reinen Massivmaterials annähern ($T_N = 533\,\mathrm{K}$ [89], siehe auch Kap. 10.1). Es ist allerdings fraglich, ob dieser vollständig erreicht würde, weil in Nanopartikeln Größeneffekte auftreten können, die das maximal erreichbare T_N herabsetzen.

Eine quantitative Auswertung der Entwicklung von T_{max} wurde aufgrund der geringen Anzahl von drei Messkurven nicht durchgeführt.

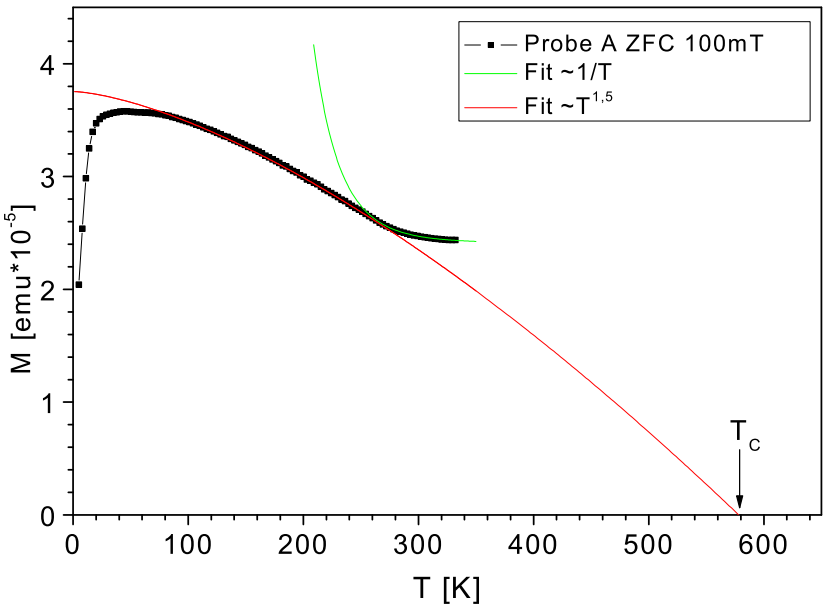


Abbildung 10.18: *Fit der bei* $100\,mT$ *gemessenen ZFC-Kurve der Probe A mit dem* $T^{3/2}$*- und dem* T^{-1}*-Gesetz*

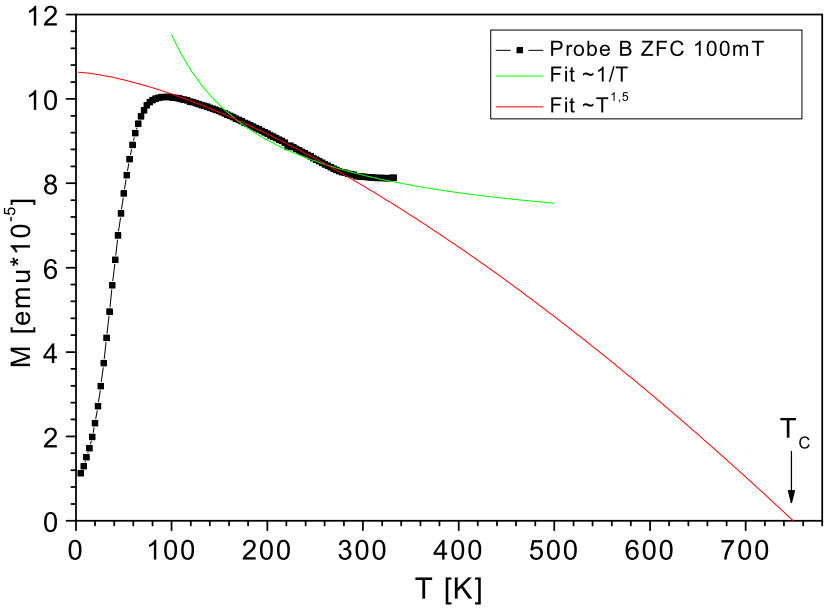


Abbildung 10.19: *Fit der bei* $100\,mT$ *gemessenen ZFC-Kurve der Probe B mit dem* $T^{3/2}$*- und dem* T^{-1}*-Gesetz*

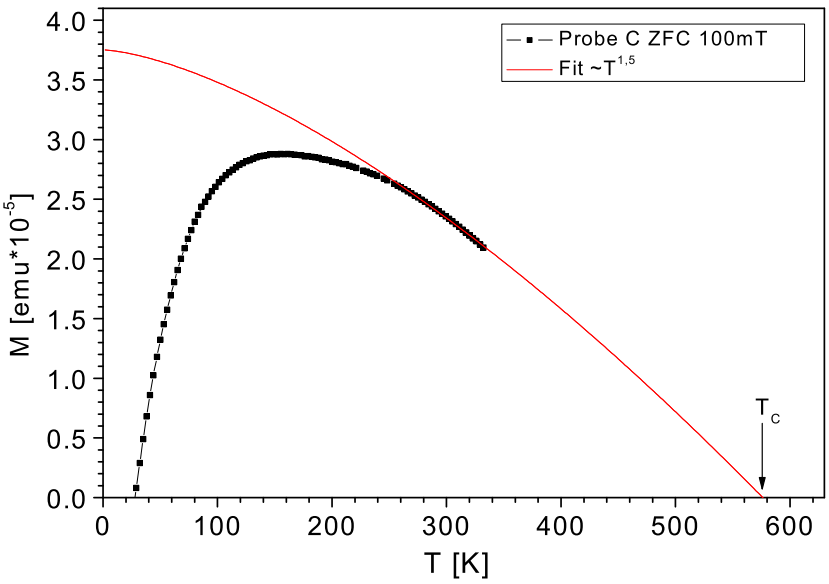


Abbildung 10.20: *Fit der bei* $100\,mT$ *gemessenen ZFC-Kurve der Probe C mit dem* $T^{3/2}$*-Gesetz. Ein Ansatz paramagnetischen Verhaltens (*$\propto T^{-1}$*) kann nicht festgestellt werden.*

Curie-Temperaturen

Der Literaturwert der Curie-Temperatur liegt bei $T_C = 631\,\mathrm{K}$ (Kap. 10.1). Damit sind die für die Proben A und C bestimmten Werte deutlich niedriger als der für das Massivmaterial, wohingegen jener für Probe B deutlich darüber liegt (siehe Tab. 10.8). Es konnte daher kein einfacher Zusammenhang zwischen dem Oxidationsgrad der Partikel und T_C abgeleitet werden. Sollte es eine Abhängigkeit geben, ist sie höchstens von der gleichen Größenordnung wie die Ungenauigkeit der Temperaturbestimmung und wird deshalb überdeckt.

Irreversibilitätstemperaturen

Die Irreversibilitätstemperatur ist die Temperatur, bei der FC- (1) und ZFC-Kurve (3) bzw. ZFC- (3) und Abkühlkurve (4) sich vereinigen (siehe Kap. 9.2). Sie entspricht bei Nanopartikeln der Blocking-Temperatur T_B.

Für die hier präsentierte Auswertung wurde das zweite Paar von Kurven gewählt und für eine möglichst genaue Bestimmung von T_{irr} voneinander abgezogen (siehe Abb. 10.21). Da die Proben nicht monodispers sind und sowohl Kerndurchmesser als auch Hüllendicke schwanken, ist kein gerader Abfall der Resultierenden auf Null zu sehen, sondern ein ausgeschmierter Verlauf. Der Schnittpunkt mit der Abszisse, der der Irreversibilätstemperatur entspricht, wird deshalb durch das Anlegen einer Tangente ermittelt. Tab. 10.9 listet die Ergebnisse auf.

Es zeigt sich, dass bei beiden Messfeldern bei zunehmendem Oxidgehalt in den Nanopartikeln die Irreversibiltätstemperatur zunimmt. Eine quantitative Auswertung ist wegen der unbekannten Menge NiO in den Teilchen nicht möglich.

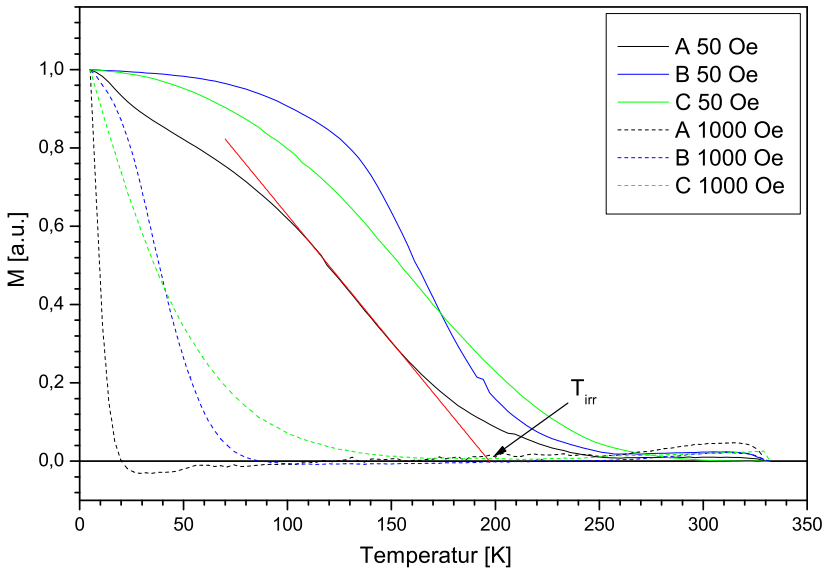


Abbildung 10.21: *Bestimmung der Irreversibilitätstemperaturen T_{irr} aus den ZFC-Kurven. Es wurden jeweils die Messdaten der Kurven (3) und (4) voneinander abgezogen. Aufgetragen sind die Daten der Proben A, B und C für die beiden Messfelder von 5 mT ($= 50$ Oe) und 100 mT ($= 1000$ Oe). Exemplarisch ist die Bestimmung von T_{irr} für Probe A, 5 mT, eingezeichnet.*

Probe	5 mT	100 mT
A	197 K	14 K
B	209 K	61 K
C	234 K	76 K

Tabelle 10.9: *Irreversibilitätstemperaturen T_{irr} der Proben A, B und C bei verschiedenen Messfeldern*

Superparamagnetismus

Superparamagnetismus konnte sowohl bei den Messungen mit 5 mT als auch bei denen mit 100 mT nicht nachgewiesen werden. Alle Kurven zeigen oberhalb von T_{irr} einen ferromagnetischen Verlauf, der laut Kap. 9.2 nicht existieren dürfte.

Superparamagnetismus kommt durch die magnetische Kopplung vieler in eine Richtung ausgerichteter ferromagnetischer Eindomänenteilchen zustande, die sich als Kollektiv wie „paramagnetische Atome“ verhalten (siehe 9.2). Diese Kopplung tritt offensichtlich in den untersuchten Proben nicht in Erscheinung. Folgende Begründungsmöglichkeiten scheinen realistisch:

- Neben den Partikeln, die mit ihrem Durchmesser innerhalb der Standardabweichung liegen, existieren bei allen drei Proben vor allem auch solche, die sehr viel größer sind (siehe Histogramme in Abb. 10.5) und somit eventuell nicht mehr zu den Eindomänenteilchen zählen. Außerdem sind in jeder Probe auch Aggregate vorhanden. Beide Spezies könnten aufgrund ihrer Multidomänenstruktur ein ferromagnetisches Signal produzieren, das jenes von den superparamagnetisch gekoppelten Teilchen vollkommen überdeckt.

- Die Partikelgrößen sowie die Kerndurchmesser und Hüllendicken sind statistisch verteilt. Dadurch kommt es in verschiedenen Teilchen zu unterschiedlichen Austausch-Anisotropien, die Um-

klappprozesse bei unterschiedlichen Feldstärken erlauben. Das superparamagnetische Signal wird hierdurch verschmiert und über das Messvolumen gemittelt beobachtet man ein ferromagnetisches Verhalten.

- Bei den Proben handelt es sich um Exchange Bias-Systeme, in denen unterhalb der Néel-Temperatur die ausgerichteten antiferromagnetischen Spins der Hülle im ferromagnetischen Kern eine Austausch-Anisotropie induzieren. Es scheint möglich, dass diese die kollektive Bewegung der ferromagnetischen Momente in den Teilchen blockiert und damit das Auftreten des Superparamagnetismus unterbindet.

Als Fazit ist zu ziehen, dass die Probenherstellung verbessert werden muss (Herstellung möglichst monodisperser Proben), um gesicherte Erkenntnisse darüber zu gewinnen, ob Ni/NiO-Kern-Hülle-Nanopartikel Superparamagnetismus zeigen.

10.5.2 Ummagnetisierungsprozesse (Hysteresen)

Im Gegensatz zu den Temperaturabhängigkeitsmessungen des vorhergehenden Kapitels wurden Messungen der Ummagnetisierungsprozesse an den Proben A, B und C (siehe Kap. 10.5.1) bei konstanten Temperaturen von $T_1 = 10\,\mathrm{K}$, $T_2 = 50\,\mathrm{K}$, $T_3 = 100\,\mathrm{K}$ und $T_4 = 200\,\mathrm{K}$ durchgeführt. Die Messungen liefen so ab, dass die Partikel zunächst in einem magnetischen Einkühlfeld von $B = 1\,\mathrm{T}$ auf die jeweilige Temperatur gebracht und dann die Magnetisierungskurven durch Variation des Messfeldes durchlaufen und gemessen wurden. Dabei war durch die niedrige Temperatur ($T < T_N$) und das hohe Kühlfeld gewährleistet, dass sowohl die ferromagnetischen Momente des Kerns als auch die antiferromagnetischen Momente der Hülle ausgerichtet waren (siehe auch Kap. 9.3).

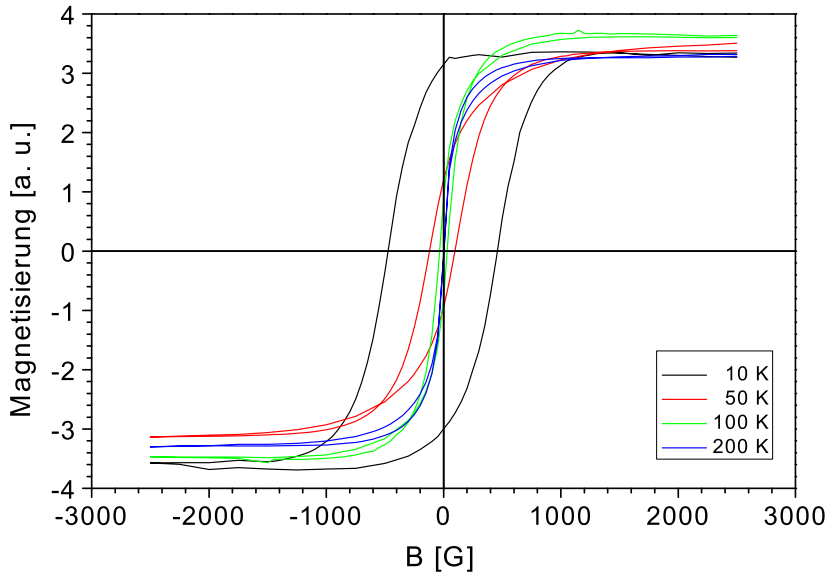
Die gemessenen Magnetisierungsschleifen der Proben A, B und C sind in den Abb. 10.22, 10.23 und 10.24 jeweils in der Darstellung (a) eingetragen. Die mit (b) gekennzeichneten Grafiken zeigen die abgelesenen Werte des linken und rechten Schnittpunkts B_l und B_r der Magnetisierungsschleife mit der Abszisse ($M(B) = 0$) sowie die daraus berechneten Werte des Exchange Bias B_{eb} und des Koerzitivfeldes B_C (weitere Erklärungen siehe Kap. 9.3). Exemplarisch ist für die Messdaten bei $T_1 = 10\,\mathrm{K}$ auch der allgemeingültige apparative Messfehler von $\pm 5\,\mathrm{mT}$ (bzw. $50\,\mathrm{G}$ in der gewählten Darstellung) eingezeichnet[6]. Er ist als größtmögliche Ungenauigkeit zu verstehen und liegt im Messverfahren begründet: Es wurden Daten generell in Schritten von $5\,\mathrm{mT}$ aufgenommen. Allerdings wurden Messpunkte dann ausgelassen, wenn das Signal der Probe zu gering war. In diesem Fall war der Abstand zwischen benachbarten Messpunkten $10\,\mathrm{mT}$ ($100\,\mathrm{G}$) und der dadurch produzierte Fehler $\pm 5\,\mathrm{mT}$ ($\pm 50\,\mathrm{G}$).

Vor der Diskussion der Messdaten sei auf die Besonderheiten der Probe A hingewiesen. Sie zeigt ungewöhnliche Verläufe der Hysterese: Die Kurve bei $T_1 = 10\,\mathrm{K}$ ist im oberen (positiven) Bereich deutlich abgeplattet und nicht geschlossen. Laut [18, 98] ist dies wahrscheinlich auf Unregelmäßigkeiten während der Einkühlphase zurückzuführen. Leider konnte keine zweite Messung zur Kontrolle durchgeführt werden. Außerdem zeigen sich bei allen anderen Kurven der Probe A (bei $T_2 = 50\,\mathrm{K}$, $T_3 = 100\,\mathrm{K}$ und $T_4 = 200\,\mathrm{K}$) deutliche Überschneidungen der linken und rechten Äste der Hysteresen. Woher dieses Verhalten stammt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht festgestellt werden.

Als wesentliches Ergebnis ist festzuhalten, dass alle drei Proben deutliche Hysteresen zeigen, deren Breiten mit steigender Temperatur abnehmen, aber innerhalb des Messintervalls nicht vollständig verschwinden. Allerdings unterscheiden sie sich bei den drei Proben grundlegend, worauf im Folgenden eingegangen wird.

[6] Die systematische Ungenauigkeit speziell durch die begrenzte Qualität der Proben wird größer sein.

(a)



(b)

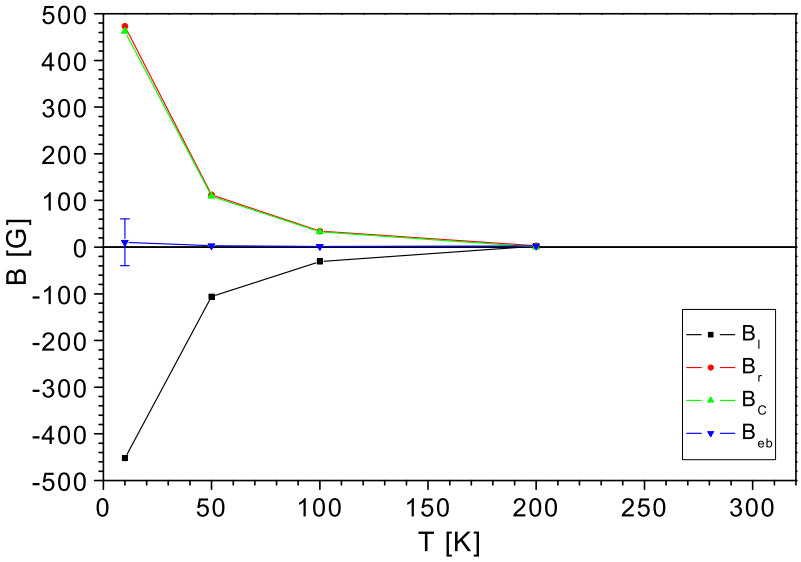


Abbildung 10.22: *Nanopartikel-Probe A: (a) Gemessene Hysteresen bei verschiedenen Temperaturen. (b) Abgelesene Felder B_l und B_r (linker und rechter Schnittpunkt der Magnetisierungsschleife mit der Abszisse) sowie das berechnete Koerzitivfeld B_C und der Exchange Bias B_{eb} (der praktisch nicht vorhanden ist) in Abhängigkeit von der Temperatur. Das Feld ist in der Einheit Gauss (G) angegeben. Der Umrechnungsfaktor beträgt $1\,G = 10^{-4}\,T$.*

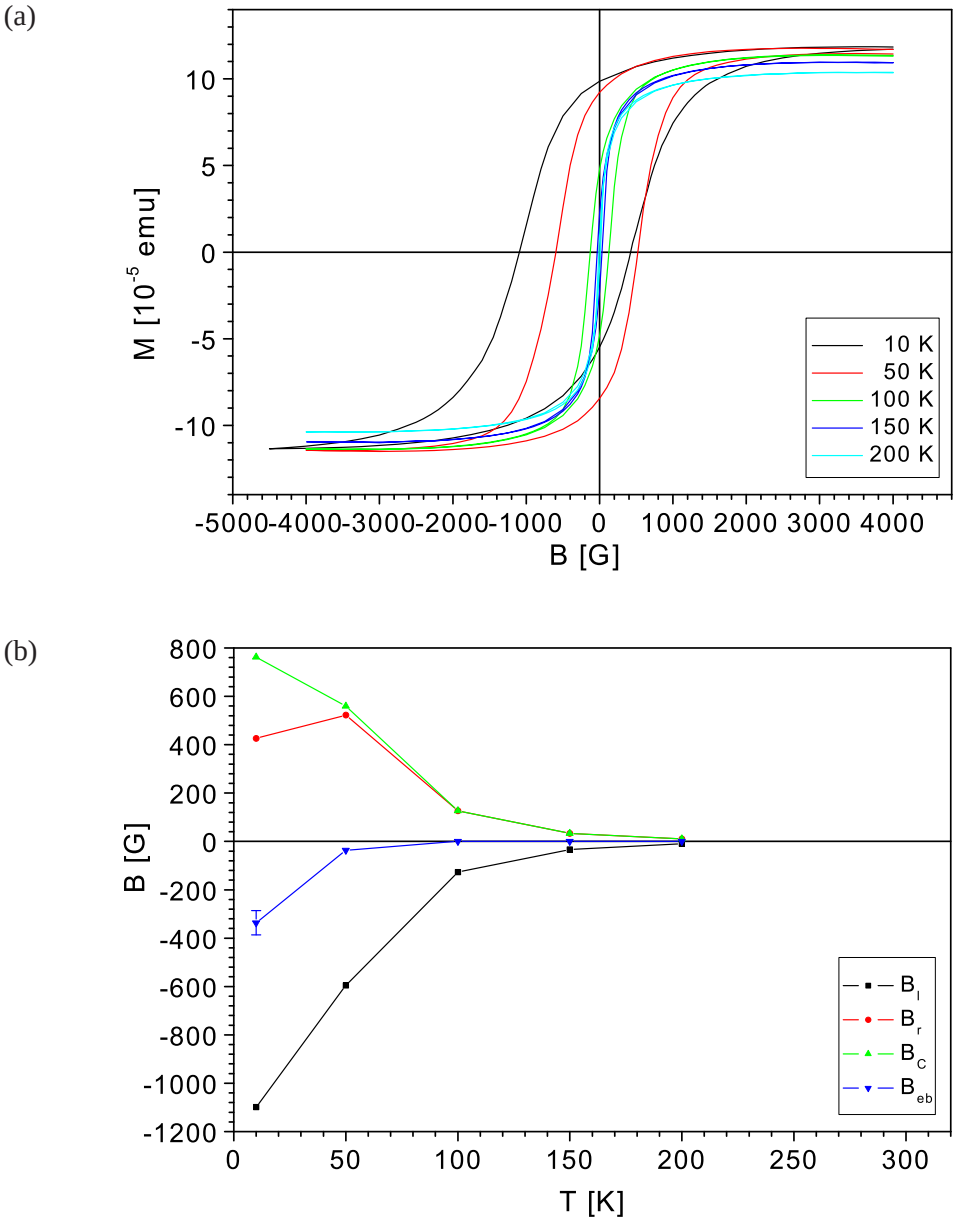
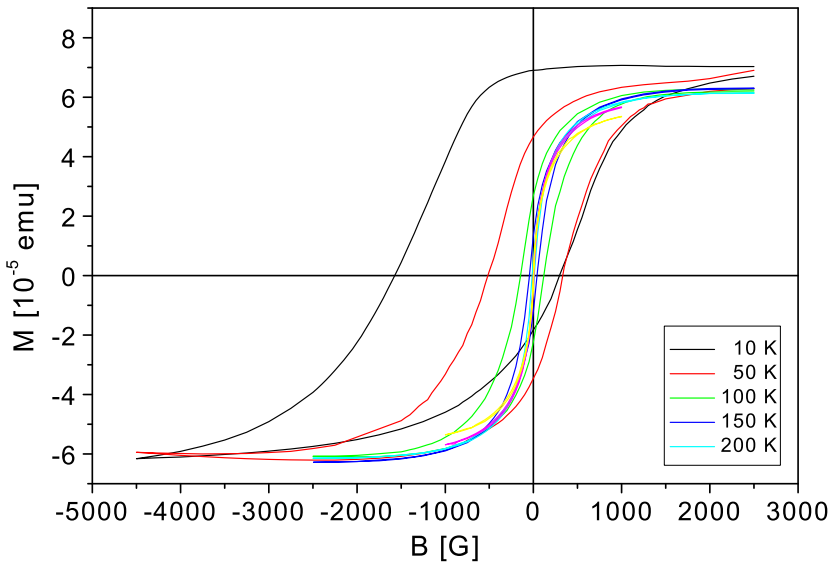


Abbildung 10.23: *Nanopartikel-Probe B: (a) Gemessene Hysteresen bei verschiedenen Temperaturen. (b) Abgelesene Felder B_l und B_r sowie das berechnete Koerzitivfeld B_C und der Exchange Bias B_{eb} in Abhängigkeit von der Temperatur. Das Feld ist in der Einheit Gauss (G) angegeben. Der Umrechnungsfaktor beträgt $1\,G = 10^{-4}\,T$.*

(a)



(b)

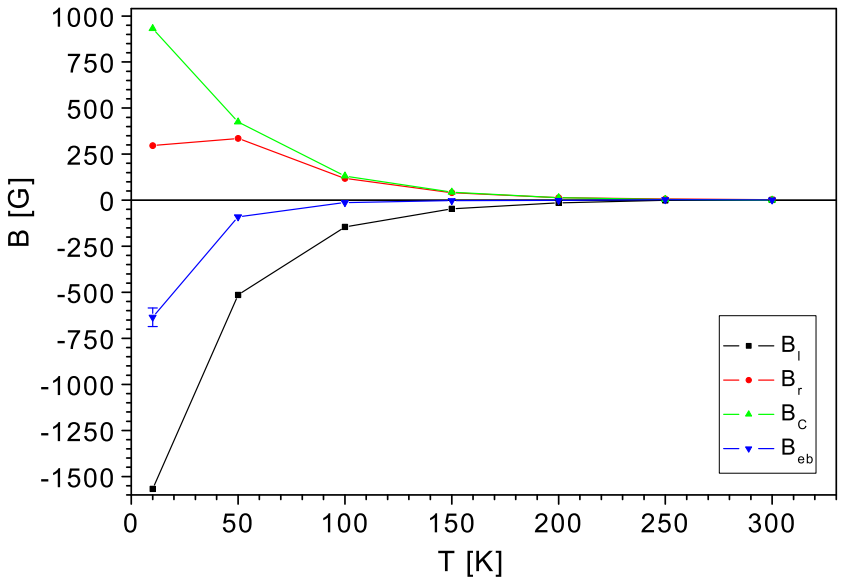


Abbildung 10.24: *Nanopartikel-Probe C: (a) Gemessene Hysteresen bei verschiedenen Temperaturen. (b) Abgelesene Felder B_l und B_r sowie das berechnete Koerzitivfeld B_C und der Exchange Bias B_{eb} in Abhängigkeit von der Temperatur. Das Feld ist in der Einheit Gauss (G) angegeben. Der Umrechnungsfaktor beträgt $1\,G = 10^{-4}\,T$.*

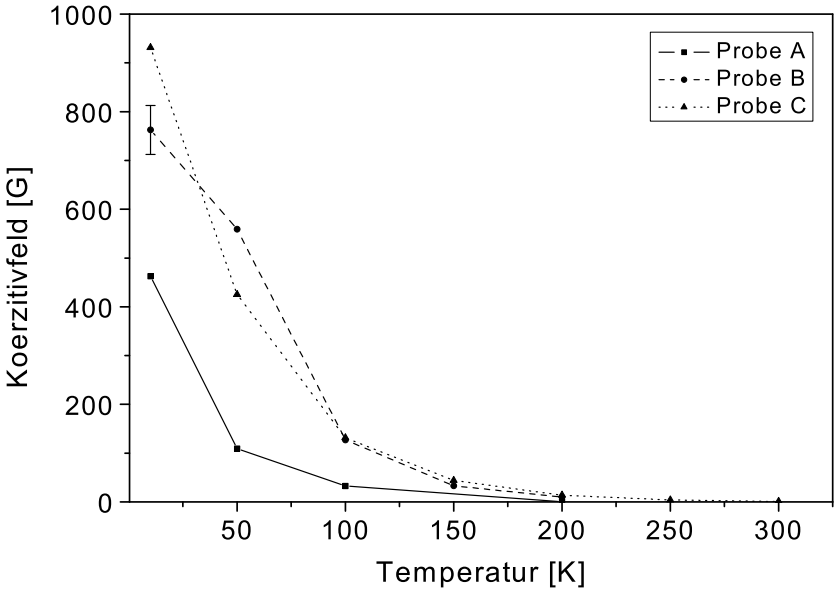


Abbildung 10.25: *Vergleich der Koerzitivfelder B_C der Proben A, B, C in Abhängigkeit von der Temperatur. Das Feld ist in der Einheit Gauss angegeben. (Der Umrechnungsfaktor beträgt $1\,G = 10^{-4}\,T$.)*

Koerzitivfeld

Die Messdaten des Koerzitivfeldes B_C (siehe Gl. 9.18) sind aus den Abb. 10.22 (b), 10.23 (b) und 10.24 (b) entnommen und für einen besseren Vergleich separat in Abb. 10.25 dargestellt worden.

In Übereinstimmung mit der Theorie ([10], [85] und Kap. 9.3) ist festzustellen, dass sich mit abnehmender Temperatur das Koerzitivfeld unterhalb der Néel-Temperatur erhöht ($T_N = T_{max}$, siehe auch Tab. 10.8). Außerdem lässt es sich durch zunehmende Oxidation vergrößern. Beide Effekte wurden bereits in vielen Exchange Bias-Systemen beobachtet, wie z. B. in Co/CoO-Schichten [86]. Der Vergleich der Kurven untereinander ergibt bei $T_1 = 10\,\mathrm{K}$ eine Verdoppelung von B_C zwischen Probe A und C. Bei $T_2 = 50\,\mathrm{K}$ sowie $T_3 = 100\,\mathrm{K}$ ist es jeweils annähernd ein Zuwachs von $300\,\%$. Bei der Temperatur von $200\,\mathrm{K}$ kann keine eindeutige Aussage wegen der schmalen Öffnung der Hysteresen mehr gemacht werden.

Exchange Bias

Die Kurven der temperaturabhängigen Entwicklung des Exchange Bias (Definition siehe Gl. 9.17) sind in Abb. 10.26 zusammengefasst. Man erkennt bei allen drei Proben deutlich ein monotones Absinken des Exchange Bias-Feldes mit ansteigender Temperatur. Die Maximalwerte treten dabei jeweils bei $T_1 = 10\,\mathrm{K}$ auf und betragen $B_{eb} = 1.5\,\mathrm{mT}$ ($10.5\,\mathrm{G}$) für Probe A, $B_{eb} = -33.65\,\mathrm{mT}$ ($-336.5\,\mathrm{G}$) für Probe B und $B_{eb} = -63.55\,\mathrm{mT}$ ($-635.5\,\mathrm{G}$) für Probe C. Der Fehler der Messwerte beträgt auch hier $\pm 5\,\mathrm{mT}$ (siehe oben). Für die Probe A bedeutet das, dass der Messfehler wesentlich größer ist als das Messwert. Ihre Daten werden deswegen im Folgenden nicht weiter berücksichtigt.

Die Abnahme von B_{eb} ist in allen drei Fällen nicht linear, sondern stark gekrümmt. Dies steht in deutlichem Gegensatz zu den Voraussagen des *Domain State*-Modells [85] und den Messungen an dünnen Schichten [86]. Es wird damit auch experimentell klar (siehe auch Kap. 9.3.3), dass sich die vorliegenden

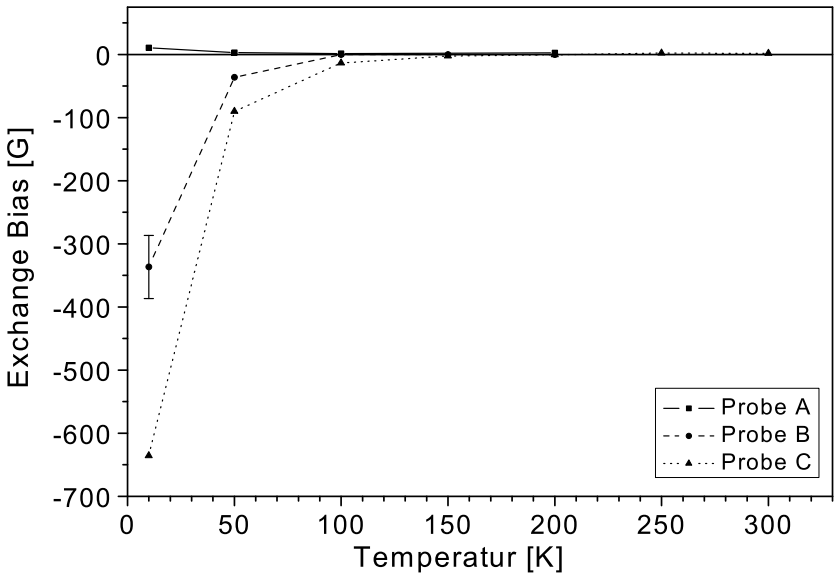


Abbildung 10.26: *Vergleich des Exchange Bias B_{eb} der Proben A, B, C in Abhängigkeit von der Temperatur. Das Feld ist in der Einheit Gauss angegeben (Der Umrechnungsfaktor beträgt $1\,G = 10^{-4}\,T$.).*

Kern-Hülle-Partikel nicht wie dünne FM-AFM-Schichtsysteme verhalten und deshalb auch nicht mit der entsprechenden Theorie (*Domain State*-Modell) beschrieben werden können. Ihr Verhalten ist wesentlich komplizierter.

Leider existieren – soweit es bekannt ist – keine allgemeingültigen Theorien für Kern-Hülle-Nanopartikel (siehe Kap. 9.10), die für eine Interpretation der Ergebnisse herangezogen werden können. Es ist deshalb legitim, ein eigenes Modell zu entwerfen. Ziel ist dabei die Abschätzung der Anzahl der magnetischen Momente, die für den Exchange Bias verantwortlich sind.

Das Modell ist einfach und darf nur als eine erste Annäherung an das Problem verstanden werden. Es setzt voraus, dass der Exchange Bias eine intensive Größe ist, da er sich nicht aus der Addition einzelner Felder $B_{eb,i}$ ergibt. Damit reicht die Betrachtung eines einzigen Partikels für die Beschreibung des Phänomens aus. Des Weiteren sei angenommen, dass keine Kopplung zwischen den Partikeln in der Probe auftritt.

Der Exchange Bias fällt über dem ferromagnetischen Kern ab und seine Größe wird bestimmt durch die Anzahl der unkompensierten magnetischen Momente in der antiferromagnetischen Hülle. Diese Anzahl lässt sich mit Hilfe der magnetischen Energie E_{mag} berechnen. Für sie gilt auf der einen Seite

$$\begin{aligned} E_{mag} &= \frac{1}{2}\int d^3r\, \boldsymbol{H}_{eb}\cdot\boldsymbol{B}_{eb} \\ &= \frac{1}{2\mu_0}\int d^3r\, \boldsymbol{B}_{eb}^2 \\ &\approx \frac{1}{2\mu_0} V B_{eb}^2, \end{aligned} \tag{10.1}$$

wobei $\boldsymbol{H}_{eb} = \boldsymbol{B}_{eb}/\mu_0$ ist. μ_0 bezeichnet die magnetische Feldkonstante. V ist das betrachtete Volumen (hier: der ferromagnetische Ni-Kern). Auf der anderen Seite lässt sie sich als

$$E_{mag} = -\boldsymbol{m}_{ges}\cdot\boldsymbol{B}_{eb}$$

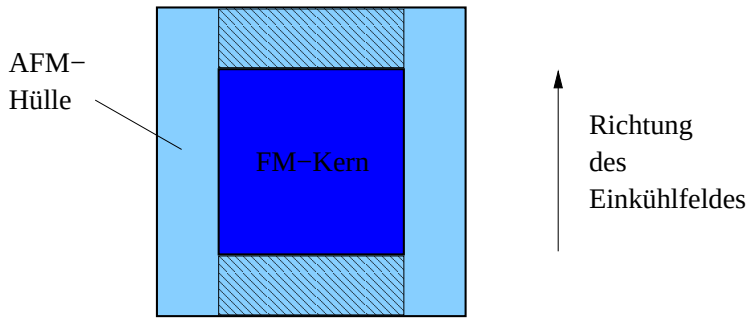


Abbildung 10.27: *Schnitt durch das kubische Kern-Hülle-Modellpartikel. Der dunkelblaue Bereich symbolisiert den ferromagnetischen Ni-Kern und der hellblaue die antiferromagnetische NiO-Hülle. Die schraffierten Zonen ober- und unterhalb des Kerns beinhalten die für die Erzeugung des Exchange Bias maßgeblichen magnetischen Momente (siehe Text). Der Pfeil zeigt die Richtung des Einkühlfeldes an.*

$$= \quad -NmB_{eb} \tag{10.2}$$

schreiben. $\boldsymbol{m}_{ges} = Nm\hat{\boldsymbol{e}}_m$ ist der Vektor des gesamten magnetischen Moments, das aus N Einzelmomenten $m\hat{\boldsymbol{e}}_m$ besteht. Es sei $\boldsymbol{m}_{ges} \| \boldsymbol{B}_{eb}$.

Die Gleichsetzung beider Gleichungen ergibt die Möglichkeit, die Anzahl der magnetischen Momente zu berechnen, die den Exchange Bias erzeugen:

$$N = \frac{1}{2\mu_0 m} V \, |B_{eb}| \tag{10.3}$$

Der Einfachheit halber seien die runden Kern-Hülle-Teilchen durch Würfel approximiert (siehe Abb. 10.27). Das Einkühlfeld habe senkrecht zu einer der Flächen gestanden und sei so stark gewesen, dass alle unkompensierten Momente der Hülle genau in seine Richtung ausgerichtet sind. Den Exchange Bias erzeugen dann maßgeblich nur die Momente, die sich im Volumen der Hülle ober- und unterhalb des Kerns befinden (schraffierte Bereiche in Abb. 10.27). Alle anderen seien vernachlässigt.

Die Partikel sollen für die Simulation der Ergebnisse der Messungen an Probe B und C jeweils eine Kantenlänge von $L = 15\,\text{nm}$ besitzen. Als Hüllendicke sei der entsprechende Mittelwert aus Tab. 10.3 angenommen (B: $3.0\,\text{nm}$, C: $5.3\,\text{nm}$). Damit ergeben sich Kernvolumina von $V = 729\,\text{nm}^3$ für Probe B und $V = 85.2\,\text{nm}^3$ für Probe C.

Das magnetische Moment pro NiO-Molekül besitzt Werte zwischen $1.66\mu_B$ und $1.90\mu_B$ [99]. Obwohl bekannt ist, dass im Festkörper das magnetische Moment gegenüber dem freien Molekül absinkt, sei hier trotzdem als obere Schranke $m = 1.90\mu_B$ benutzt.

Bei $T_1 = 10\,\text{K}$ ergibt sich mit den angegebenen Daten $N \approx 554$ (Probe B, $|B_{eb}| = 33.65\,\text{mT}$) bzw. $N \approx 122$ (Probe C, $|B_{eb}| = 63.55\,\text{mT}$) aus den Modellrechnungen für die Anzahl der magnetischen Momente. Diese Werte sind aufgrund der Einfachheit des Modells natürlich nur als sehr grobe Näherung zu verstehen.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Spins fast ausschließlich in der räumlich ausgedehnten Übergangszone zwischen Oxidhülle und Nickelkern lokalisiert sind. Hier liegen nicht stöchiometrische Oxide mit einem Sauerstoffkonzentrationsgradienten senkrecht zur Oberfläche des Partikel vor. Es kommt deshalb zu starken Störungen des Kristallgitters, wodurch sich sogar amorphe Strukturen bilden können. Die Existenz von nicht kompensierten magnetischen Momenten ist hier deshalb stark begünstigt.

Nimmt man an, dass die Momente in der Übergangszone ober- und unterhalb des Kerns jeweils nur in einer einzigen Lage auftreten und dass diese Lagen aus intakten kubisch flächenzentrierten NiO-Einheitszellen bestehen, dann ergibt sich, dass bei den Partikeln der Probe B ca. $43\,\%$ und bei denen der

Probe C ca. 39 % der Einheitszellen voll ausgerichtet sein müssen. Es ist allerdings ebenfalls möglich, dass die unkompensierten magnetischen Momente im gesamten Volumen der Hülle (schraffierter Bereich in Abb. 10.27) verteilt sind.

Aus der temperaturabhängigen Abnahme des Exchange Bias (Abb. 10.26) lässt sich die Blocking-Temperatur $T_{B,eb}$ bestimmen (siehe Kap. 9.10). In dem hier vorliegenden Fall ist das allerdings schwierig, da der Verlauf nicht linear ist. Geht man strikt nach der Forderung $B_{eb}(T_{B,eb}) = 0$ vor, dann erhält man für Probe B $T_{B,eb} = 100\,\mathrm{K}$ und für Probe C $T_{B,eb} = 200\,\mathrm{K}$.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass man auch bei Nanopartikeln durch die Vergrößerung der antiferromagnetischen Oxidhülle sowohl den Exchange Bias erhöhen als auch $T_{B,eb}$ zu höheren Temperaturen verschieben kann.

Kapitel 11

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde neuartige Nanopartikelmaterie aus Titannitrid, Zirkonnitrid und Nickel mit der Nanopartikelstrahlanlage LUCAS hergestellt und auf ihre Eigenschaften hin untersucht. Dabei lag der eine Schwerpunkt auf der Charakterisierung der Nitrid-Nanopartikel und der Erforschung ihrer Farben. Der andere beschäftigte sich mit der Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der zu Kern-Hülle-Gebilden oxidierten Nickel-Teilchen.

Die strukturellen Untersuchungen zeigten für die TiN-Nanopartikel, dass sie aufgrund hoher ionischer und kovalenter Anteile an der chemischen Bindung nur in Quaderform gebildet wurden. Die Größenverteilungen waren abhängig vom Kondensationsgasfluss Φ und nicht besonders schmal. Die mittlere Kantenlänge[1] $\langle L \rangle$ wuchs mit zunehmendem Gasfluss von $\langle L \rangle = 6.5\,\text{nm}$ bei $\Phi = 0.4\,\text{l/min}$ auf $\langle L \rangle = 7.6\,\text{nm}$ bei $\Phi = 1.8\,\text{l/min}$ an, was einer Volumenzunahme von ca. $60\,\%$ entspricht. Die Partikel waren durchweg kristallin und die Gitterstruktur (fcc, Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) stimmte im Rahmen der Fehlergrenzen mit der des Festkörpers überein. Der Gitterabstand betrug $a \approx 4.24\,\text{Å}$. Durch Feinbereichsbeugung konnte gezeigt werden, dass die Lagerung der Partikel an Luft und eine damit verbundene, mögliche Oxidation keine nennenswerten Einflüsse auf die Lage und Schärfe der Beugungsringe hatte.

Die chemische Beschaffenheit wurde bei zwei unterschiedlichen Proben bestimmt. Die erste bestand aus einer dicken Nanopartikelschicht, die durch eine Abdeckung aus MgF_2 gegen Oxidation geschützt war. Ihre Ti:N-Zusammensetzung wurde auf ungefähr 1:1 durch SIMS-Analyse bestimmt. Der Sauerstoffeinschluss war mit ca. $1\,\%$ minimal. Die zweite Probe hatte längere Zeit an Luft gelegen. Bei ihr zeigte das EELS-Spektrum einen signifikanten O-Anteil, der ein Indiz für die Oxidation der TiN-Partikel war.

In den *in situ* aufgenommenen UV-VIS-Spektren trat eine ausgeprägte Mie-Resonanz im sichtbaren Spektralbereich auf. Abhängig von der mittleren Teilchengröße schob die Position des Maximums von $\hbar\omega_{max} = 1.79 \pm 0.01\,\text{eV}$ bei $\langle L \rangle = 6.5\,\text{nm}$ nach $\hbar\omega_{max} \approx 1.64\,\text{eV}$ bei $\langle L \rangle = 6.8\,\text{nm}$ bzw. $\langle L \rangle = 7.6\,\text{nm}$. Auch die Breite des Peaks war größenabhängig. Der Wert der halben Breite auf halber Höhe $\Gamma/2$ nahm mit wachsendem $\langle L \rangle$ von $\Gamma/2 = 1.21 \pm 0.05\,\text{eV}$ auf $\Gamma/2 = 0.95 \pm 0.05\,\text{eV}$ ab. Simulationen mit Hilfe der Mie-Theorie ergaben eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren. Die Nanopartikel wurden hierzu als Kugeln approximiert, und eine zusätzliche Dämpfung der dielektrischen Funktion aufgrund von Größen- und Grenzflächeneffekten wurde berücksichtigt (A-Parameter-Theorie). Die Peakpositionen konnten mit einer Genauigkeit von $\Delta\hbar\omega \lesssim 0.2\,\text{eV}$ beschrieben werden. Die Breiten der Kurven wiesen allerdings signifikante Abweichungen auf. Diese konnten aber damit begründet werden, dass in der verwendeten Theorie wichtige Dämpfungseffekte nicht berücksichtigt wurden bzw. werden konnten.

[1] Die Kantenlänge wurde als Parameter für die Teilchengrößenverteilung eingeführt, da der Radius für quaderförmige Objekte nicht definiert ist.

Optisch kontrollierte Oxidationsexperimente offenbarten die Reaktionsfreudigkeit von TiN-Nanopartikeln mit Sauerstoff. Innerhalb einer Einwirkzeit von einem Tag konnte eine starke Reduzierung und Verschiebung der Resonanz beobachtet werden. Die Analyse der Spektren ergab, dass die Lage des Peaks dabei exponentiell von der Zeit abhing.

Die Charakterisierung der ZrN-Nanopartikel enthüllte, dass diese im Gegensatz zu denen aus Titannitrid hauptsächlich runde bzw. ellipsoidale Teilchenformen annahmen. Die statistische Auswertung der elektronenmikroskopischen Bilder ergab auch hier eine Abhängigkeit der Größenverteilungen vom Kondensationsgasfluss. Der mittlere Teilchendurchmesser variierte zwischen $\langle 2R \rangle = 5.5\,\mathrm{nm}$ bei $\Phi = 0.4\,\mathrm{l/min}$ und $\langle 2R \rangle = 6.5\,\mathrm{nm}$ bei $\Phi = 1.8\,\mathrm{l/min}$. Die Verteilungen waren relativ schmal, und die Standardabweichungen lagen zwischen $\sigma = 1.3\,\mathrm{nm}$ und $\sigma = 1.1\,\mathrm{nm}$. Auffallend war die starke Bildung von Koaleszenzaggregaten bei allen ausgezählten Proben.

Die Kristallinität wurde mittels EFTEM- und SAED-Untersuchungen bewiesen. Die Gitterstruktur war kubisch flächenzentriert (fcc, Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) und besaß den gleichen Gitterabstand wie das Massivmaterial. Anhand der Feinbereichsbeugung konnte zusätzlich nachgewiesen werden, dass ZrN in Nanopartikelform offenbar einen starken Hang zur Oxidation besitzt. Neben kristallinem Zirkonnitrid wurde kristallines ZrO, das möglicherweise bereits bei der Herstellung entstand, und insbesondere amorphes ZrO_2 in den Proben gefunden, das als Zerfallsprodukt beim Transport der TEM-Netzchen an Luft angefallen sein muss. EFTEM-Aufnahmen bestätigten die Sauerstoffkontamination. Die chemische Zusammensetzung der reinen Partikel wurde mittels SIMS bestimmt und ergab sich unter Vernachlässigung des (geringen) Sauerstoffanteils zu Zr $43\,\%$ und N $57\,\%$.

Die Oxidationsfreudigkeit der ZrN-Nanopartikel zeigte sich auch in der Analyse der *in situ* gemessenen UV-VIS-Spektren. Diese wiesen eine flache Mie-Resonanz bei $\hbar\omega_{max} \approx 2.0\,\mathrm{eV}$ und eine deutliche Absorptionskante oberhalb von $\hbar\omega \approx 3.0\,\mathrm{eV}$ auf. Rechnungen nach der Generalisierten Mie-Theorie konnten diese Strukturen erst unter der Berücksichtigung der Bildung von Oxinitridhüllen und der vollständigen Umwandlung eines Teils der Teilchen zu ZrN_xO_{1-x} mit einer akzeptablen Übereinstimmung simulieren.

Separat durchgeführte, spektroskopisch kontrollierte Oxidationsexperimente ergaben eine starke Reduzierung und Verschiebung der Mie-Resonanz sowie eine deutliche Ausprägung der Interbandkante. Eine vollständige Umwandlung der Partikel in ein Dielektrikum konnte allerdings innerhalb der Messzeit nicht beobachtet werden.

Für die Analyse der farblichen Eigenschaften der Nanopartikel beider Nitride wurden diese in verschiedene Matrixmaterialien eingebettet. Ihre optischen Transmissionsspektren wurden mit Hilfe der Theorie der Farbmetrik verarbeitet, wodurch die Farbkoordinaten bestimmt werden konnten. Für die Berechnungen wurden die Normlichtart $D65$ (Tageslicht) und das von der Internationalen Beleuchtungskommission (CIE) empfohlene System des CIE 1976 $(L^*a^*b^*)$-Farbraums (CIELAB) verwendet.

Mit TiN-Nanopartikeln wurden zwei unterschiedliche Versuchsserien durchgeführt, um den Einfluss unterschiedlicher Parameter auf die Farbe zu untersuchen. Bei der ersten wurden Proben mit einer festgelegten Partikelkonzentration c_{np} aber mit unterschiedlichen Einbettmedien (entweder MgF_2, SiO_2, Al_2O_3 oder TiO_2) hergestellt. Die Messergebnisse zeigten deutlich einen starken Einfluss der dielektrischen Funktion des Einbettmediums ε_m und der Probendicke d auf die Farbvalenz. Es war möglich, durch geeignete Wahl von ε_m den Farbort in der a^*b^*-Ebene des CIELAB-Farbraums von Blau (MgF_2 und SiO_2) nach Blaugrün (Al_2O_3) und sogar Gelbgrün (TiO_2) zu ändern. Die Buntheit der Farben und ihre Helligkeit wurde dabei hauptsächlich durch die Probendicke[2] beeinflusst. Bei Al_2O_3 fiel auf, dass sich die Farborte nicht weit vom Weißpunkt entfernten und nur die Helligkeit mit zunehmendem d stark abnahm.

Bei der zweiten Untersuchungsreihe wurden die Partikel mit unterschiedlichen Konzentrationen in

[2]Normalerweise sind hierfür das Produkt aus Probendicke und Konzentration verantwortlich. In diesem Fall war die Konzentration allerdings konstant.

SiO_2 eingebettet. Hier bestätigten die Messergebnisse die Vorhersagen der Theorie, dass das Produkt aus Partikelkonzentration und Probendicke für die Farbe ausschlaggebend ist und nicht einer der beiden Parameter allein.

Farbmetrische Simulationen auf der Grundlage von Mie-Rechnungen konnten die experimentellen Daten für die Einbettmedien MgF_2 und SiO_2 gut nachvollziehen. Bei Al_2O_3 und TiO_2 zeigten sie allerdings teilweise starke Abweichungen, die unter anderem aufgrund der Oxidation der Partikel in der Matrix zustande kamen.

Die ZrN-Nanopartikel wurden für die farbmetrischen Analysen in MgF_2, SiO_2 und Al_2O_3 eingebettet. Es ergaben sich bei allen drei Einbettmedien Farben im violetten Farbbereich. Aufgrund der ähnlichen dielektrischen Funktionen von MgF_2 und SiO_2 verliefen die entsprechenden Farborte nahe beieinander. Bei Al_2O_3 befanden sich die Werte von a^* und b^* wieder sehr dicht am Weißpunkt, allerdings blieb diesmal auch die Änderung der Helligkeit L^* gering, was auf eine starke Oxidation der Partikel schließen ließ.

Simulationen mit ZrN-Nanopartikeln konnten keine der experimentellen farbmetrischen Daten nachvollziehen. Eine einigermaßen akzeptable Übereinstimmung brachte die Annahme, dass sich Oxinitridhüllen an den Teilchen gebildet hatten. Aber selbst dann waren immernoch starke Abweichungen zwischen Theorie und Experiment festzustellen.

Eine wichtige Frage im Zusammenhang mit den farbmetrischen Untersuchungen war die nach der Optimierbarkeit der Farbvalenzen von Nanopartikelproben. Um sie zu beantworten wurden Simulationen mit TiN-Nanopartikeln durchgeführt, in denen die Abhängigkeit der Farbe von den experimentell zugänglichen Parametern (Partikelradius R, dielektrische Funktion des Einbettmediums ε_m, Partikelkonzentration c_{np} und Probendicke d) systematisch untersucht wurden. Es konnte gezeigt werden, dass alle vier Größen die Möglichkeit zur Änderung der Farbvalenz von Nanopartikelproben bieten, wobei allerdings nur R, ε_m und das Produkt $c_{np} \cdot d$ voneinander unabhängige Ergebnisse liefern. Durch geeignete Wahl der Parameter ließen sich Farben verschiedener Helligkeit aus dem violetten, blauen und blaugrünen Bereich der Farbtafel erzeugen.

Von den im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersuchten Nickel-Nanopartikeln wurden für die strukturelle und chemische Charakterisierung und die magnetischen Untersuchungen drei verschiedene Probentypen hergestellt. Sie zeichneten sich dadurch aus, dass sie zwar unter den gleichen Produktionsbedingungen erzeugt wurden, aber jeweils bei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur, $200\,^\circ$C und $400\,^\circ$C) in einer $99.9995\,\%$ig reinen Sauerstoffumgebung von ca. 10 mbar oxidiert wurden.

Die Auswertung der Teilchengrößenverteilungen dieser Probentypen wurde anhand von TEM-Hellfeldaufnahmen durchgeführt. Sie zeigte mit zunehmender Heiztemperatur ein deutliches Anwachsen des mittleren Partikelradiuses von $\langle 2R \rangle = 5.1\,\text{nm}$ (Heiztemperatur: Raumtemperatur) auf $\langle 2R \rangle = 6.6\,\text{nm}$ (Heiztemperatur: ca. $400\,^\circ$C). Dies war auf die Zunahme von Nickeloxid in den Teilchen zurückzuführen, die zu einer Volumenvergrößerung des Gitters führte. Bestätigt wurde dies durch die Analyse von EFTEM-Aufnahmen, die die chemischen Elementverteilungen in den Proben darstellten. Auf ihnen war deutlich zu erkennen, dass sich Oxidhüllen gebildete hatten, deren Dicke von der Heiztemperatur abhing. Mit Hilfe der Feinbereichsbeugung konnte die Gitterstruktur der Kern-Hülle-Partikel aufgeklärt werden. Das Ringmuster zeigte die für ein kubisch flächenzentriertes Gitter typische Anordnung, und die Lage der einzelnen Ringe konnte den Spezies Ni (fcc, Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) und NiO (NaCl, Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) zugeordnet werden. Aufgrund der Schärfe der Beugungsringe war es sogar möglich, darauf zurückzuschließen, dass der amorphe Anteil in den (geheizten) Proben sehr gering war. Elektronenenergie-Verlustspektroskopie ergab die qualitative chemische Zusammensetzung der Proben. Sie bestanden bis auf eine Ausnahme (Auftritt von Mangan) nur aus Nickel und Sauerstoff.

Die Kristallinität der Proben bestätigte sich durch elektronenmikroskopische Hochauflösungsaufnahmen. Sie zeigten außerdem die Existenz von zwei verschiedenen Teilchenspezies, die gemeinsam auf allen Proben auftraten. Die erste bestand aus $2\,\text{nm}$ keinen, runden, monokristallinen Partikeln und

die zweite aus großen, polykristallinen Teilchen mit unregelmäßigen Formen. Die Aufnahmen gaben zusätzlich Aufschluss über das heiztemperaturabhängige Aggregationsverhalten. Bei Temperaturen bis einschließlich $200\,°\mathrm{C}$ zeigten sich vornehmlich Einzelteilchen. Koagulation und Koaleszenz traten nur in geringem Maße auf. Bei $400\,°\mathrm{C}$ aggregierten die Partikel allerdings stark, wobei es unter anderem zur Bildung von donutförmigen Agglomeraten kam. Ihr Auftreten wurde darauf zurückgeführt, dass sich durch die ringförmige Anordnung die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln minimieren.

Die Oxidation der Ni-Nanopartikel wurde mit UV-VIS-Spektroskopie beobachtet. Hierfür wurden drei separate Proben hergestellt, die mit verschiedenen Verfahren oxidiert wurden. Die Messungen zeigten das Auftreten einer Absorptionskante oberhalb von $3.5\,\mathrm{eV}$, die in Abhängigkeit vom Oxidationsgrad der Probe und von der Heiztemperatur zu niedrigeren Energien verschob und an Steilheit zunahm. Außerdem konnte die Abnahme der Extinktion unterhalb von $3.5\,\mathrm{V}$ beobachtet werden, was auf eine Zunahme des dielektrischen Anteils in den Partikeln hindeutete. Eine weitere Erkenntnis war, dass Oxidhüllen ab einer gewissen Dicke auch bei hohen Heiztemperaturen selbstschützend wirken und sich daher keine Änderungen im Spektrum mehr ergeben. Die Spektren frisch hergestellter Ni-Nanopartikel veränderten sich bei der Begasung mit Sauerstoff und gleichzeitigem Heizen hingegen deutlich. Simulationen der optischen Daten konnten nur unterhalb von $3.7\,\mathrm{eV}$ durchgeführt werden. Die Rechnungen für monodisperse Ni/NiO-Kern-Hülle-Teilchen mit variierender Hüllendicke brachten keine gute Übereinstimmung, konnten aber die im Experiment oberhalb von $3.5\,\mathrm{eV}$ auftretende Absorptionsflanke und die über das gesamte Spektrum aufgrund der Bildung von NiO abnehmende Extinktion bestätigen.

Die magnetischen Eigenschaften der Ni/NiO-Kern-Hülle-Nanopartikel wurden mit Hilfe eines SQUIDs bestimmt. Dabei kamen Proben derselben Probentypen zum Einsatz, wie sie bereits für die TEM-Charakterisierung benutzt wurden (oxidiert bei Raumtemperatur, $200\,°\mathrm{C}$ und $\sim 400\,°\mathrm{C}$).

Die Messungen von Field Cooling- und Zero Field Cooling-Kurven mit einem Messfeld von $5\,\mathrm{mT}$ ergaben Néel-Temperaturen (T_N), die sich unabhängig von der Hüllendicke der Partikel in der Größenordnung von $\sim 250\,\mathrm{K}$ befanden. Eine Analyse des temperaturabhängigen Verhaltens der Magnetisierung war nicht möglich, da die Kurven oberhalb der T_N stark von der Theorie abwichen. Kein paramagetisches oder ferromagnetisches Verhalten war nachweisbar.

Die bei einem Messfeld von $100\,\mathrm{mT}$ gemessenen FC/ZFC-Kurven ergaben stark von der (mittleren) Oxidhüllendicke der Nanopartikel abhängige Néel-Temperaturen. T_N stieg hier von ca. $44\,\mathrm{K}$ bis auf ca. $161\,\mathrm{K}$ an. Der Verlauf der Magnetisierung oberhalb T_N entsprach bei allen drei Proben in etwa dem ferromagnetischen $T^{3/2}$-Gesetz. Aus entsprechenden Fits der Zero Field Cooling-Kurven konnten die Curie-Temperaturen der ferromagnetischen Kerne bestimmt werden. Sie lagen bei $T_C \approx 578\,\mathrm{K}$ (Heiztemperatur: Raumtemperatur und $400\,°\mathrm{C}$) und bei $T_C \approx 747\,\mathrm{K}$ (Heiztemperatur: $200\,°\mathrm{C}$). Phasenübergänge vom Ferromagnetismus zum Paramagnetismus wurden bei den bei Raumtemperatur und $200\,°\mathrm{C}$ oxidierten Proben nachgewiesen. Die Magnetisierung ging hier jeweils bei ungefähr $280\,\mathrm{K}$ in das paramagnetische T^{-1}-Verhalten über. Die stark oxidierten Teilchen (Heiztemperatur: $400\,°\mathrm{C}$) zeigten hingegen innerhalb des Messbereichs keinen Übergang. Die Irreversibilitätstemperaturen waren deutlich von der NiO-Hüllendicke (bzw. der Heiztemperatur) abhängig. Sie lagen bei $T_{irr} \approx 197\,\mathrm{K}$ (Raumtemperatur), $T_{irr} \approx 209\,\mathrm{K}$ ($200\,°\mathrm{C}$) und $T_{irr} \approx 234\,\mathrm{K}$ ($400\,°\mathrm{C}$). Superparamagnetismus war bei allen Proben nicht nachweisbar. Als Gründe hierfür wurden die Präsenz von ferromagnetischen Mehrdomänengebilden in den Proben (große Partikel, Aggregate), die Größenverteilungen und/oder die Wechselwirkung zwischen antiferromagnetischer NiO-Hülle und ferromagnetischem Ni-Kern angeführt.

Die Messungen der Hysteresekurven bei Temperaturen von $T_1 = 10\,\mathrm{K}$, $T_2 = 50\,\mathrm{K}$, $T_3 = 100\,\mathrm{K}$ und $T_4 = 200\,\mathrm{K}$ bewiesen, dass Ni/NiO-Kern-Hülle-Partikel zu den Exchange Bias-Systemen gehören. Es konnte sowohl die Vergrößerung des Koerzitivfeldes B_C als auch die Verschiebung der Hysterese selbst (Exchange Bias, B_{eb}) nachgewiesen werden. Unterhalb T_N zeigte sich mit abnehmender Temperatur eine Zunahme von B_C bei allen drei Proben. Der Absolutwert war dabei umso größer, je höher der

Oxidationsgrad der Partikel war. Die Maximalwerte (bei $T_1 = 10\,\mathrm{K}$) betrugen zwischen $B_C \approx 45\,\mathrm{mT}$ ($\sim 450\,\mathrm{G}$) und $B_C \approx 95\,\mathrm{mT}$ ($\sim 950\,\mathrm{G}$). Der Exchange Bias konnte nur bei den geheizten Proben festgestellt werden. Seine Größe war sowohl abhängig von der Kühltemperatur (je tiefer die Temperatur desto höher B_{eb}) als auch von der Dicke der Oxidhüllen. Die stark oxidierte Probe wies bei $T_1 = 10\,\mathrm{K}$ einen Wert von $B_{eb} \approx -64\,\mathrm{mT}$ ($\sim -640\,\mathrm{G}$) auf. Die andere zeigte bei der gleichen Temperatur einen Exchange Bias von $B_{eb} \approx -34\,\mathrm{mT}$ ($\sim -340\,\mathrm{G}$). Um die Anzahl der an den Feldern beteiligten magnetischen Momente abzuschätzen, wurde ein einfaches Modell auf der Basis kubischer Kern-Hülle-Teilchen entworfen, das Werte von 122 bzw. 554 Spins ergab. Die aus den experimentellen Daten extrahierten Blocking-Temperaturen lagen bei allen Proben zwischen $100\,\mathrm{K}$ und $200\,\mathrm{K}$.

Anhang A

TiN-Nanopartikel: Tabellen zur farbmetrischen Auswertung

A.1 Experimentell bestimmte Farbvalenzen

A.1.1 Variation des Einbettmediums

TiN-Nanopartikel eingebettet in MgF_2

Schicht	$\hat{d}$ [nm]	d [nm]	v	$P \cdot V = v \cdot d$ [nm]	Lichtart E	Lichtart $D65$
1	4.0	11.7	0.34	4.0	$L^* = 97.07$ $a^* = -0.1058$ $b^* = -0.9622$	$L^* = 97.09$ $a^* = -0.07672$ $b^* = -0.928$
2	10.4	22.7	0.46	10.4	$L^* = 92.36$ $a^* = -0.01531$ $b^* = -1.976$	$L^* = 92.38$ $a^* = 0.0521$ $b^* = -1.912$
3	15.5	32.4	0.48	15.5	$L^* = 89.57$ $a^* = -0.04635$ $b^* = -2.637$	$L^* = 89.61$ $a^* = 0.04395$ $b^* = -2.546$
4	19.7	40.7	0.48	19.7	$L^* = 88.99$ $a^* = -0.09415$ $b^* = -2.569$	$L^* = 89.02$ $a^* = 0$ $b^* = -2.478$
5	24.5	51.7	0.47	24.5	$L^* = 89.17$ $a^* = -0.09416$ $b^* = -2.418$	$L^* = 89.2$ $a^* = 0$ $b^* = -2.334$
6	28.6	60.2	0.48	28.6	$L^* = 89.01$ $a^* = -0.1667$ $b^* = -2.276$	$L^* = 89.04$ $a^* = -0.08124$ $b^* = -2.201$
7	32.7	68.4	0.48	32.7	$L^* = 86.82$ $a^* = -0.2577$ $b^* = -2.427$	$L^* = 86.86$ $a^* = -0.1742$ $b^* = -2.337$
8	36.8	76.6	0.48	36.8	$L^* = 84.6$ $a^* = -0.1898$ $b^* = -2.911$	$L^* = 84.64$ $a^* = -0.08132$ $b^* = -2.814$

TiN-Nanopartikel eingebettet in MgF_2 – Fortsetzung

Schicht	$\hat{d}$ [nm]	d [nm]	v	$P \cdot V = v \cdot d$ [nm]	Lichtart E	Lichtart $D65$
9	40.8	84.7	0.48	40.8	$L^* = 83.97$	$L^* = 84.01$
					$a^* = -0.2386$	$a^* = -0.1306$
					$b^* = -2.939$	$b^* = -2.841$
10	41.4	91.9	0.45	41.4	$L^* = 79.52$	$L^* = 79.56$
					$a^* = 0.01617$	$a^* = 0.1357$
					$b^* = -3.571$	$b^* = -3.445$

Tabelle A.1: *Farbkoordinaten nach dem CIELAB-System für in MgF_2 eingebettete TiN-Nanopartikel. Angegeben sind die Anzahl der Schichten, die daraus erwachsende gesamte effektive Massendicke der Nanopartikel $\hat{d}$, die zur Berechnung der Konzentration herangezogene effektive Massendicke d (Probendicke im Sinne der Farbmetrik), der Volumenanteil v der Nanopartikel, der P-Faktor multipliziert mit dem (konstanten) Teilchenvolumen V, sowie die Farbkoordinaten bezogen auf das energiegleiche Spektrum E und auf Tageslicht ($D65$).*

TiN-Nanopartikel eingebettet in SiO_2

Schicht	$\hat{d}$ [nm]	d [nm]	v	$P \cdot V = v \cdot d$ [nm]	Lichtart E	Lichtart $D65$
1	4.0	12.6	0.32	4.0	$L^* = 97.82$	$L^* = 97.83$
					$a^* = -0.1541$	$a^* = -0.1338$
					$b^* = -0.5735$	$b^* = -0.5497$
2	7.9	21.1	0.37	7.9	$L^* = 97.67$	$L^* = 97.69$
					$a^* = -0.1765$	$a^* = -0.1538$
					$b^* = -0.6588$	$b^* = -0.6319$
3	11.9	29.7	0.40	11.9	$L^* = 96.61$	$L^* = 96.62$
					$a^* = -0.2094$	$a^* = -0.1756$
					$b^* = -0.9481$	$b^* = -0.9095$
4	15.9	38.3	0.42	15.9	$L^* = 94.62$	$L^* = 94.65$
					$a^* = -0.3273$	$a^* = -0.2719$
					$b^* = -1.519$	$b^* = -1.459$
5	19.9	46.9	0.42	19.9	$L^* = 90.9$	$L^* = 90.94$
					$a^* = -0.4894$	$a^* = -0.3942$
					$b^* = -2.665$	$b^* = -2.563$
6	26.6	58.4	0.46	26.6	$L^* = 89.28$	$L^* = 89.32$
					$a^* = -0.5481$	$a^* = -0.4438$
					$b^* = -2.895$	$b^* = -2.787$
7	32.9	69.3	0.47	32.9	$L^* = 85.29$	$L^* = 85.35$
					$a^* = -0.5458$	$a^* = -0.4128$
					$b^* = -3.657$	$b^* = -3.524$
8	37.2	78.1	0.48	37.2	$L^* = 77.48$	$L^* = 77.54$
					$a^* = -0.3042$	$a^* = -0.1496$
					$b^* = -4.391$	$b^* = -4.231$

TiN-Nanopartikel eingebettet in SiO_2 – Fortsetzung

Schicht	$\hat{d}$ [nm]	d [nm]	v	$P \cdot V = v \cdot d$ [nm]	Lichtart E	Lichtart $D65$
9	41.3	86.7	0.48	41.3	$L^* = 72.47$	$L^* = 72.53$
					$a^* = 0$	$a^* = -0.164$
					$b^* = -4.869$	$b^* = -4.693$
10	45.4	95.2	0.48	45.4	$L^* = 65.56$	$L^* = 65.63$
					$a^* = 0.1177$	$a^* = -0.3235$
					$b^* = -6.041$	$b^* = -5.818$
11	49.2	103.3	0.48	49.2	$L^* = 58.65$	$L^* = 58.75$
					$a^* = 0.01908$	$a^* = -0.2736$
					$b^* = -7.252$	$b^* = -6.988$
12	53.1	112.0	0.47	53.1	$L^* = 59.08$	$L^* = 59.17$
					$a^* = -0.05439$	$a^* = -0.1908$
					$b^* = -6.958$	$b^* = -6.708$

Tabelle A.2: *Farbkoordinaten nach dem CIELAB-System für in SiO_2 eingebettete TiN-Nanopartikel. Für Erklärungen siehe Tab. A.1.*

TiN-Nanopartikel eingebettet in Al_2O_3

Schicht	$\hat{d}$ [nm]	d [nm]	v	$P \cdot V = v \cdot d$ [nm]	Lichtart E	Lichtart $D65$
1	4.0	12.6	0.32	4.0	$L^* = 95.94$	$L^* = 95.95$
					$a^* = -0.1381$	$a^* = -0.1274$
					$b^* = -0.2426$	$b^* = -0.2319$
2	7.9	20.8	0.38	7.9	$L^* = 90.39$	$L^* = 90.41$
					$a^* = -0.2815$	$a^* = -0.2401$
					$b^* = -0.9512$	$b^* = -0.915$
3	11.7	28.7	0.41	11.7	$L^* = 86.44$	$L^* = 86.47$
					$a^* = -0.5047$	$a^* = -0.4472$
					$b^* = -1.284$	$b^* = -1.237$
4	16.2	37.2	0.44	16.2	$L^* = 81.25$	$L^* = 81.29$
					$a^* = -0.5623$	$a^* = -0.4948$
					$b^* = -1.462$	$b^* = -1.417$
5	20.1	45.2	0.44	20.1	$L^* = 76.58$	$L^* = 76.61$
					$a^* = -0.5941$	$a^* = -0.5335$
					$b^* = -1.209$	$b^* = -1.178$
6	24.1	53.4	0.45	24.1	$L^* = 70.88$	$L^* = 70.91$
					$a^* = -0.471$	$a^* = -0.4096$
					$b^* = -1.196$	$b^* = -1.171$

Tabelle A.3: *Farbkoordinaten nach dem CIELAB-System für in Al_2O_3 eingebettete TiN-Nanopartikel. Für Erklärungen siehe Tab. A.1.*

TiN-Nanopartikel eingebettet in TiO_2

Schicht	$\hat{d}$ [nm]	d [nm]	v	$P \cdot V = v \cdot d$ [nm]	Lichtart E	Lichtart $D65$
1	6.1	15.3	0.40	6.1	$L^* = 92.4$	$L^* = 92.43$
					$a^* = -0.3731$	$a^* = -0.2898$
					$b^* = -2.191$	$b^* = -2.104$
2	10.1	23.3	0.43	10.1	$L^* = 88.01$	$L^* = 88.06$
					$a^* = -0.5708$	$a^* = -0.4547$
					$b^* = -2.982$	$b^* = -2.867$
3	13.9	31.2	0.45	13.9	$L^* = 85.44$	$L^* = 85.49$
					$a^* = -0.7015$	$a^* = -0.5884$
					$b^* = -2.768$	$b^* = -2.667$
4	17.8	39.2	0.45	17.8	$L^* = 83.84$	$L^* = 83.88$
					$a^* = -0.9526$	$a^* = -0.8697$
					$b^* = -1.726$	$b^* = -1.671$
5	21.9	47.3	0.46	21.9	$L^* = 80.52$	$L^* = 80.55$
					$a^* = -1.12$	$a^* = -1.065$
					$b^* = -0.7241$	$b^* = -0.7158$
6	25.9	55.3	0.47	25.9	$L^* = 72.25$	$L^* = 72.28$
					$a^* = -1.113$	$a^* = -1.088$
					$b^* = 0.2911$	$b^* = -0.2472$
7	29.9	63.4	0.47	29.9	$L^* = 64.34$	$L^* = 64.37$
					$a^* = -1.053$	$a^* = -0.9974$
					$b^* = -0.6205$	$b^* = -0.6365$
8	33.8	71.2	0.47	33.8	$L^* = 59.13$	$L^* = 59.16$
					$a^* = -1.046$	$a^* = -0.9946$
					$b^* = -0.4505$	$b^* = -0.4774$
9	38.1	79.7	0.48	38.1	$L^* = 55.79$	$L^* = 55.79$
					$a^* = -1.221$	$a^* = -1.252$
					$b^* = 2.267$	$b^* = 2.125$
10	42.0	87.6	0.48	42.0	$L^* = 52.81$	$L^* = 52.79$
					$a^* = -1.119$	$a^* = -1.195$
					$b^* = 3.603$	$b^* = 3.413$
11	46.0	95.6	0.48	46.0	$L^* = 51.82$	$L^* = 51.79$
					$a^* = -0.8004$	$a^* = -0.9019$
					$b^* = 4.219$	$b^* = 4.014$
12	50.2	103.9	0.48	50.2	$L^* = 51.03$	$L^* = 50.99$
					$a^* = -0.397$	$a^* = -0.5017$
					$b^* = 4.127$	$b^* = 3.937$

Tabelle A.4: *Farbkoordinaten nach dem CIELAB-System für in TiO_2 eingebettete TiN-Nanopartikel. Für Erklärungen siehe Tab. A.1.*

A.1.2 Variation der Konzentration

TiN-Nanopartikel eingebettet in SiO_2 (2)

Schicht	$\hat{d}$ [nm]	d [nm]	v	$P \cdot V = v \cdot d$ [nm]	Lichtart E	Lichtart $D65$
1	2.0	10	0.20	2.0	$L^* = 99.68$	$L^* = 99.67$
					$a^* = 0$	$a^* = 0$
					$b^* = 0.04952$	$b^* = 0.04834$
2	5.3	17.4	0.30	5.3	$L^* = 99.4$	$L^* = 99.44$
					$a^* = 0.01866$	$a^* = 0.01872$
					$b^* = -0.0327$	$b^* = -0.03283$
3	7.2	23.3	0.31	7.2	$L^* = 99.37$	$L^* = 99.37$
					$a^* = -0.05066$	$a^* = -0.04329$
					$b^* = -0.2492$	$b^* = -0.237$
4	10.7	30.6	0.35	10.7	$L^* = 95.53$	$L^* = 95.55$
					$a^* = -0.04401$	$a^* = 0$
					$b^* = -1.315$	$b^* = -1.267$
5	12.6	36.7	0.34	12.6	$L^* = 95.54$	$L^* = 95.55$
					$a^* = -0.06964$	$a^* = -0.02819$
					$b^* = -1.205$	$b^* = -1.164$
6	14.5	42.6	0.34	14.5	$L^* = 93.51$	$L^* = 93.54$
					$a^* = -0.07706$	$a^* = -0.01686$
					$b^* = -1.721$	$b^* = -1.66$
7	17.2	49.5	0.35	17.2	$L^* = 91.8$	$L^* = 91.83$
					$a^* = -0.1204$	$a^* = -0.04254$
					$b^* = -2.236$	$b^* = -2.156$
8	19.2	55.9	0.34	19.2	$L^* = 91.83$	$L^* = 91.86$
					$a^* = -0.133$	$a^* = -0.05774$
					$b^* = -2.049$	$b^* = -1.977$
9	21.3	62.2	0.34	21.3	$L^* = 91.77$	$L^* = 91.8$
					$a^* = -0.1522$	$a^* = -0.07972$
					$b^* = -1.996$	$b^* = -1.926$
10	23.3	69.5	0.34	23.3	$L^* = 91.97$	$L^* = 91.99$
					$a^* = -0.1777$	$a^* = -0.1098$
					$b^* = -1.865$	$b^* = -1.799$
11	25.0	75.6	0.33	25.0	$L^* = 90.48$	$L^* = 90.51$
					$a^* = -0.205$	$a^* = -0.1348$
					$b^* = -1.928$	$b^* = -1.86$
12	27.2	82.0	0.33	27.2	$L^* = 88.25$	$L^* = 88.28$
					$a^* = -0.3279$	$a^* = -0.2397$
					$b^* = -2.312$	$b^* = -2.233$
13	30.0	88.9	0.34	30.0	$L^* = 86.24$	$L^* = 86.28$
					$a^* = -0.3418$	$a^* = -0.2408$
					$b^* = -2.656$	$b^* = -2.566$
14	32.6	95.7	0.34	32.6	$L^* = 85.67$	$L^* = 85.71$
					$a^* = -0.33$	$a^* = -0.2316$
					$b^* = -2.623$	$b^* = -2.533$

TiN-Nanopartikel eingebettet in SiO_2 (2) – Fortsetzung

Schicht	$\hat{d}$ [nm]	d [nm]	v	$P \cdot V = v \cdot d$ [nm]	Lichtart E	Lichtart $D65$
15	35.0	102.1	0.34	35.0	$L^* = 84.15$ $a^* = -0.3416$ $b^* = -2.885$	$L^* = 84.2$ $a^* = -0.2346$ $b^* = -2.78$
16	37.0	108.3	0.34	37.0	$L^* = 83.2$ $a^* = -0.234$ $b^* = -2.911$	$L^* = 83.24$ $a^* = -0.1245$ $b^* = -2.813$
17	39.0	114.5	0.34	39.0	$L^* = 80.38$ $a^* = -0.2275$ $b^* = -3.649$	$L^* = 80.44$ $a^* = -0.09187$ $b^* = -3.523$
18	40.8	120.5	0.34	40.8	$L^* = 78.66$ $a^* = -0.1985$ $b^* = -3.872$	$L^* = 78.71$ $a^* = -0.05553$ $b^* = -3.739$
19	42.8	126.5	0.34	42.8	$L^* = 75.43$ $a^* = -0.2072$ $b^* = -4.422$	$L^* = 75.49$ $a^* = -0.04174$ $b^* = -4.272$
20	45.0	132.9	0.34	45.0	$L^* = 71.02$ $a^* = -0.2509$ $b^* = -5.132$	$L^* = 71.09$ $a^* = -0.05731$ $b^* = -4.957$
21	48.3	140.5	0.34	48.3	$L^* = 67.25$ $a^* = -0.3543$ $b^* = -5.597$	$L^* = 67.33$ $a^* = -0.1369$ $b^* = -5.409$
22	50.2	146.4	0.34	50.2	$L^* = 65.91$ $a^* = -0.4093$ $b^* = -5.903$	$L^* = 66.0$ $a^* = -0.1808$ $b^* = -5.704$
23	51.6	151.8	0.34	51.6	$L^* = 63.27$ $a^* = -0.4225$ $b^* = -6.095$	$L^* = 63.36$ $a^* = -0.1878$ $b^* = -5.89$
24	53.5	157.8	0.34	53.5	$L^* = 62.43$ $a^* = -0.5153$ $b^* = -5.797$	$L^* = 62.51$ $a^* = -0.2845$ $b^* = -5.607$
25	55.5	164.4	0.34	55.5	$L^* = 61.57$ $a^* = -0.5283$ $b^* = -5.771$	$L^* = 61.65$ $a^* = -0.2991$ $b^* = -5.579$
26	57.9	170.9	0.34	57.9	$L^* = 59.86$ $a^* = -0.5261$ $b^* = -6.07$	$L^* = 59.95$ $a^* = -0.2838$ $b^* = -5.869$
27	60.4	177.3	034	60.4	$L^* = 56.5$ $a^* = -0.4159$ $b^* = -6.667$	$L^* = 56.6$ $a^* = -0.1528$ $b^* = -6.444$
28	64.2	185.3	0.35	64.2	$L^* = 54.45$ $a^* = -0.3501$ $b^* = -6.992$	$L^* = 54.55$ $a^* = -0.0766$ $b^* = -6.756$

TiN-Nanopartikel eingebettet in SiO_2 (2) – Fortsetzung

Schicht	$\hat{d}$ [nm]	d [nm]	v	$P \cdot V = v \cdot d$ [nm]	Lichtart E	Lichtart $D65$
29	66.8	191.9	0.35	66.8	$L^* = 54.33$	$L^* = 54.43$
					$a^* = -0.3294$	$a^* = -0.0561$
					$b^* = -7.004$	$b^* = -6.766$
30	72.4	201.8	0.36	72.4	$L^* = 52.69$	$L^* = 52.79$
					$a^* = -0.2174$	$a^* = 0.06363$
					$b^* = -7.258$	$b^* = -7.011$

Tabelle A.5: *Farbkoordinaten nach dem CIELAB-System für in SiO_2 eingebettete TiN-Nanopartikel. Bemerkung: Diese Tabelle ist im Vergleich mit Tab. A.2 zu sehen. Für weitere Erklärungen siehe Tab. A.1.*

A.2 Farbunterschiede ΔE_{ab}

Farbunterschiede bei eingebetteten TiN-Nanopartikeln

Schichten	$\Delta E_{ab,MgF_2}$	$\Delta E_{ab,SiO_2}$	$\Delta E_{ab,Al_2O_3}$	$\Delta E_{ab,TiO_2}$	$\Delta E_{ab,SiO_2(2)}$
$1 \leftrightarrow 2$	4.81	0.16	5.58	4.34	0.24
$2 \leftrightarrow 3$	2.84	1.11	3.96	2.58	0.22
$3 \leftrightarrow 4$	0.59	2.05	5.27	1.91	3.96
$4 \leftrightarrow 5$	0.23	3.87	4.96	3.47	0.11
$5 \leftrightarrow 6$	0.21	1.64	5.70	8.28	2.07
$6 \leftrightarrow 7$	2.18	4.04	—	7.92	1.78
$7 \leftrightarrow 8$	2.27	7.85	—	5.21	0.18
$8 \leftrightarrow 9$	0.63	5.03	—	4.27	0.08
$9 \leftrightarrow 10$	4.50	7.00	—	3.27	0.23
$10 \leftrightarrow 11$	—	7.00	—	1.20	1.48
$11 \leftrightarrow 12$	—	0.69	—	0.90	2.26
$12 \leftrightarrow 13$	—	—	—	—	2.02
$13 \leftrightarrow 14$	—	—	—	—	0.57
$14 \leftrightarrow 15$	—	—	—	—	1.53
$15 \leftrightarrow 16$	—	—	—	—	0.97
$16 \leftrightarrow 17$	—	—	—	—	2.89
$17 \leftrightarrow 18$	—	—	—	—	1.74
$18 \leftrightarrow 19$	—	—	—	—	3.26
$19 \leftrightarrow 20$	—	—	—	—	4.45
$20 \leftrightarrow 21$	—	—	—	—	3.79
$21 \leftrightarrow 22$	—	—	—	—	1.36
$22 \leftrightarrow 23$	—	—	—	—	2.65
$23 \leftrightarrow 24$	—	—	—	—	0.90
$24 \leftrightarrow 25$	—	—	—	—	0.86
$25 \leftrightarrow 26$	—	—	—	—	1.72
$26 \leftrightarrow 27$	—	—	—	—	3.40
$27 \leftrightarrow 28$	—	—	—	—	2.08

Farbunterschiede bei eingebetteten TiN-Nanopartikeln – Fortsetzung

Schichten	$\Delta E_{ab,MgF_2}$	$\Delta E_{ab,SiO_2}$	$\Delta E_{ab,Al_2O_3}$	$\Delta E_{ab,TiO_2}$	$\Delta E_{ab,SiO_2(2)}$
$28 \leftrightarrow 29$	—	—	—	—	0.12
$29 \leftrightarrow 30$	—	—	—	—	1.78

Tabelle A.6: *Farbunterschiede ΔE_{ab} zwischen verschiedenen Nanopartikelschichten für jeweils ein Einbettmedium und die Beleuchtungsart $D65$. Die ersten vier Spalten gelten für die Daten aus Tab. A.1 bis A.4 und die letzte für die aus Tab. A.5.*

Anhang B

ZrN-Nanopartikel: Tabellen zur farbmetrischen Auswertung

B.1 Experimentell bestimmte Farbvalenzen

ZrN-Nanopartikel eingebettet in MgF_2

Schicht	$\hat{d}$ [nm]	d [nm]	v	$P \cdot V$ [nm]	Lichtart E	Lichtart $D65$
1	3.0	17.2 (11.0)	0.17 (0.27)	3.0	$L^* = 99.05$ $a^* = 0.04279$ $b^* = 0.2611$	$L^* = 99.05$ $a^* = 0.03281$ $b^* = 0.2548$
2	6.1	30.4 (18.1)	0.20 (0.34)	6.1	$L^* = 98.69$ $a^* = 0.09213$ $b^* = 0.1172$	$L^* = 98.69$ $a^* = 0.08582$ $b^* = 0.1169$
3	9.1	43.4 (25.1)	0.21 (0.36)	9.1	$L^* = 98.81$ $a^* = 0.2789$ $b^* = -0.07922$	$L^* = 98.80$ $a^* = 0.2785$ $b^* = -0.07245$
4	12.1	56.4 (32.1)	0.21 (0.38)	12.1	$L^* = 98.41$ $a^* = 0.3743$ $b^* = -0.4765$	$L^* = 98.41$ $a^* = 0.3852$ $b^* = -0.4541$
5	15.2	69.5 (39.2)	0.22 (0.39)	15.2	$L^* = 93.56$ $a^* = 1.995$ $b^* = -0.3012$	$L^* = 93.52$ $a^* = 1.999$ $b^* = -0.2737$
6	16.3	80.6 (44.3)	0.20 (0.37)	16.3	$L^* = 88.04$ $a^* = 2.643$ $b^* = -2.386$	$L^* = 88.01$ $a^* = 2.705$ $b^* = -2.293$
7	19.9	94.2 (51.9)	0.21 (0.38)	19.9	$L^* = 86.05$ $a^* = 2.847$ $b^* = -3.3$	$L^* = 86.03$ $a^* = 2.937$ $b^* = -3.188$
8	22.7	107.2 (58.7)	0.21 (0.37)	22.7	$L^* = 85.27$ $a^* = 2.921$ $b^* = -3.528$	$L^* = 85.24$ $a^* = 3.017$ $b^* = -3.017$

ZrN-Nanopartikel eingebettet in MgF_2 – Fortsetzung

Schicht	$\hat{d}$ [nm]	d [nm]	v	$P \cdot V$ [nm]	Lichtart E	Lichtart $D65$
9	25.9	120.6 (65.9)	0.21 (0.39)	25.9	$L^* = 84.35$ $a^* = 3.024$ $b^* = -2.513$	$L^* = 84.31$ $a^* = 3.088$ $b^* = -2.395$
10	28.9	133.1 (72.9)	0.22 (0.40)	28.9	$L^* = 79.0$ $a^* = 3.024$ $b^* = -6.298$	$L^* = 79.01$ $a^* = 3.203$ $b^* = -6.087$
11	32.0	146.4 (80.0)	0.22 (0.40)	32.0	$L^* = 75.59$ $a^* = 3.45$ $b^* = -5.959$	$L^* = 75.58$ $a^* = 3.618$ $b^* = -5.733$
12	35.4	160.1 (87.4)	0.22 (0.41)	35.4	$L^* = 74.17$ $a^* = 3.219$ $b^* = -5.744$	$L^* = 74.17$ $a^* = 3.378$ $b^* = -5.527$
13	38.5	173.3 (94.5)	0.22 (0.41)	38.5	$L^* = 72.45$ $a^* = 3.487$ $b^* = -6.051$	$L^* = 72.44$ $a^* = 3.653$ $b^* = -5.831$
14	41.6	186.5 (101.6)	0.22 (0.41)	41.6	$L^* = 74.16$ $a^* = 2.987$ $b^* = -5.505$	$L^* = 74.16$ $a^* = 3.141$ $b^* = -5.297$
15	44.8	199.9 (108.8)	0.22 (0.41)	44.8	$L^* = 75.0$ $a^* = 3.0$ $b^* = -5.381$	$L^* = 75.0$ $a^* = 3.151$ $b^* = -5.181$

Tabelle B.1: *Farbkoordinaten nach dem CIELAB-System für in MgF_2 eingebettete ZrN-Nanopartikel. Angegeben sind die Anzahl der Schichten, die daraus erwachsende gesamte effektive Massendicke der Nanopartikel $\hat{d}$, die zur Berechnung der Konzentration herangezogene effektive Massendicke d (Probendicke im Sinne der Farbmetrik), der Volumenanteil v der Nanopartikel, der P-Faktor multipliziert mit dem (konstanten) Teilchenvolumen V, sowie die Farbkoordinaten bezogen auf das energiegleiche Spektrum E und auf Tageslicht ($D65$). Die Zahlenwerte in Klammern entsprechen einer Schichtdicke des Einbettmediums von $4\,$nm; im Experiment betrug sie jeweils $\sim 10\,$nm.*

ZrN-Nanopartikel eingebettet in SiO_2

Schicht	$\hat{d}$ [nm]	d [nm]	v	$P \cdot V = v \cdot d$ [nm]	Lichtart E	Lichtart $D65$
1	6.1	14.8	0.41	6.1	$L^* = 98.39$ $a^* = 0.1397$ $b^* = -0.4424$	$L^* = 98.39$ $a^* = 0.1498$ $b^* = -0.4156$
2	11.0	24.5	0.45	11.0	$L^* = 98.02$ $a^* = 0.07655$ $b^* = -0.7147$	$L^* = 98.03$ $a^* = 0.0976$ $b^* = -0.6822$
3	14.9	32.5	0.46	14.9	$L^* = 84.76$ $a^* = 1.364$ $b^* = -2.98$	$L^* = 84.77$ $a^* = 1.441$ $b^* = -2.827$

ZrN-Nanopartikel eingebettet in SiO_2 – Fortsetzung

Schicht	$\hat{d}$ [nm]	d [nm]	v	$P \cdot V = v \cdot d$ [nm]	Lichtart E	Lichtart $D65$
4	19.2	41.0	0.47	19.2	$L^* = 79.16$	$L^* = 79.15$
					$a^* = 1.636$	$a^* = 1.703$
					$b^* = -2.204$	$b^* = -2.08$
5	23.3	49.4	0.47	23.3	$L^* = 79.02$	$L^* = 79.0$
					$a^* = 1.854$	$a^* = 1.927$
					$b^* = -2.398$	$b^* = -2.283$
6	27.3	57.4	0.48	27.3	$L^* = 79.14$	$L^* = 79.12$
					$a^* = 1.76$	$a^* = 1.833$
					$b^* = -2.407$	$b^* = -2.285$
7	31.5	65.5	0.48	31.5	$L^* = 69.38$	$L^* = 69.37$
					$a^* = 2.586$	$a^* = 2.677$
					$b^* = -3.445$	$b^* = -3.294$
8	35.6	73.9	0.48	35.6	$L^* = 68.29$	$L^* = 68.28$
					$a^* = 2.327$	$a^* = 2.43$
					$b^* = -3.83$	$b^* = -3.678$
9	39.6	82.1	0.48	39.6	$L^* = 51.09$	$L^* = 51.14$
					$a^* = 3.955$	$a^* = 4.283$
					$b^* = -10.62$	$b^* = -10.2$
10	44.0	90.6	0.49	44.0	$L^* = 43.68$	$L^* = 43.73$
					$a^* = 4.475$	$a^* = 4.836$
					$b^* = -11.74$	$b^* = -11.28$
11	47.8	98.6	0.48	47.8	$L^* = 44.14$	$L^* = 44.19$
					$a^* = 4.328$	$a^* = 4.688$
					$b^* = -11.69$	$b^* = -11.23$

Tabelle B.2: *Farbkoordinaten nach dem CIELAB-System für in SiO_2 eingebettete TiN-Nanopartikel. Für Erklärungen siehe Tab. B.1.*

ZrN-Nanopartikel eingebettet in Al_2O_3

Schicht	$\hat{d}$ [nm]	d [nm]	v	$P \cdot V = v \cdot d$ [nm]	Lichtart E	Lichtart $D65$
1	4.4	12.5	0.35	4.4	$L^* = 98.66$	$L^* = 98.66$
					$a^* = 0.04545$	$a^* = 0.04292$
					$b^* = -0.02271$	$b^* = -0.008705$
2	8.4	20.5	0.41	8.4	$L^* = 96.15$	$L^* = 96.14$
					$a^* = 0.281$	$a^* = 0.2895$
					$b^* = -0.4175$	$b^* = -0.3815$
3	12.3	28.5	0.43	12.3	$L^* = 96.1$	$L^* = 96.1$
					$a^* = 0.3996$	$a^* = 0.4059$
					$b^* = -0.2773$	$b^* = -0.2456$
4	16.3	36.4	0.45	16.3	$L^* = 96.17$	$L^* = 96.16$
					$a^* = 0.4385$	$a^* = 0.4501$
					$b^* = -0.4265$	$b^* = -0.3862$

ZrN-Nanopartikel eingebettet in Al_2O_3 – Fortsetzung

Schicht	$\hat{d}$ [nm]	d [nm]	v	$P \cdot V = v \cdot d$ [nm]	Lichtart E	Lichtart $D65$
5	20.4	44.6	0.46	20.4	$L^* = 95.86$	$L^* = 95.86$
					$a^* = 0.4419$	$a^* = 0.4674$
					$b^* = -0.7751$	$b^* = -0.7272$
6	24.4	52.7	0.46	24.4	$L^* = 96.03$	$L^* = 96.03$
					$a^* = 0.3899$	$a^* = 0.4172$
					$b^* = -0.778$	$b^* = 0.7313$
7	28.4	60.7	0.47	28.4	$L^* = 95.3$	$L^* = 95.29$
					$a^* = 0.5462$	$a^* = 0.5627$
					$b^* = -0.5033$	$b^* = -0.4665$
8	32.3	68.6	0.47	32.3	$L^* = 95.43$	$L^* = 95.42$
					$a^* = 0.5346$	$a^* = 0.547$
					$b^* = -0.2941$	$b^* = -0.2717$
9	35.7	75.9	0.47	35.7	$L^* = 91.32$	$L^* = 91.3$
					$a^* = 1.067$	$a^* = 1.074$
					$b^* = -0.4413$	$b^* = -0.4177$

Tabelle B.3: *Farbkoordinaten nach dem CIELAB-System für in Al_2O_3 eingebettete ZrN-Nanopartikel. Für Erklärungen siehe Tab. B.1.*

B.2 Farbunterschiede ΔE_{ab}

Farbunterschiede bei eingebetteten ZrN-Nanopartikeln

Schichten	$\Delta E_{ab,MgF_2}$	$\Delta E_{ab,SiO_2}$	$\Delta E_{ab,Al_2O_3}$
$1 \leftrightarrow 2$	0.39	0.45	2.56
$2 \leftrightarrow 3$	0.29	13.50	0.18
$3 \leftrightarrow 4$	0.56	5.68	0.16
$4 \leftrightarrow 5$	5.15	0.34	0.46
$5 \leftrightarrow 6$	5.91	0.15	1.47
$6 \leftrightarrow 7$	2.19	9.84	1.42
$7 \leftrightarrow 8$	0.81	1.18	0.24
$8 \leftrightarrow 9$	1.12	18.43	4.16
$9 \leftrightarrow 10$	6.46	7.51	—
$10 \leftrightarrow 11$	3.47	0.49	—
$11 \leftrightarrow 12$	1.45	—	—
$12 \leftrightarrow 13$	1.78	—	—
$13 \leftrightarrow 14$	1.87	—	—
$14 \leftrightarrow 15$	0.85	—	—

Tabelle B.4: *Farbunterschiede ΔE_{ab} zwischen verschiedenen Nanopartikelschichten für jeweils ein Einbettmedium und die Beleuchtungsart $D65$. Die eingetragenen Werte gelten für die Daten aus Tab. B.1 bis B.3.*

Anhang C

Ausgewählte Darstellungen zur Farboptimierung

C.1 Vorbemerkung

Im Folgenden sind ausgewählte Farben der Optimierungsrechnungen gezeigt. Es ist darauf hinzuweisen, dass sie aufgrund der elektronischen Verarbeitung und der Darstellung auf Papier (Ausdruck mit nicht farbtreuem Drucker) oder auf dem Computerbildschirm verfälscht sind und nicht so bunt und gesättigt erscheinen, wie sie tatsächlich aus den Rechnungen herauskommen. Sie werden trotzdem angegeben, um die Änderungen aufgrund der Variation einzelner Parameter zu veranschaulichen. Als die exakten Angaben sind die in Kap. 8.5 aufgeführten Farbkoordinaten L^*, a^* und b^* zu sehen.

(weiter auf der nächsten Seite)

C.2 Änderung der Farbvalenz durch Variation von P

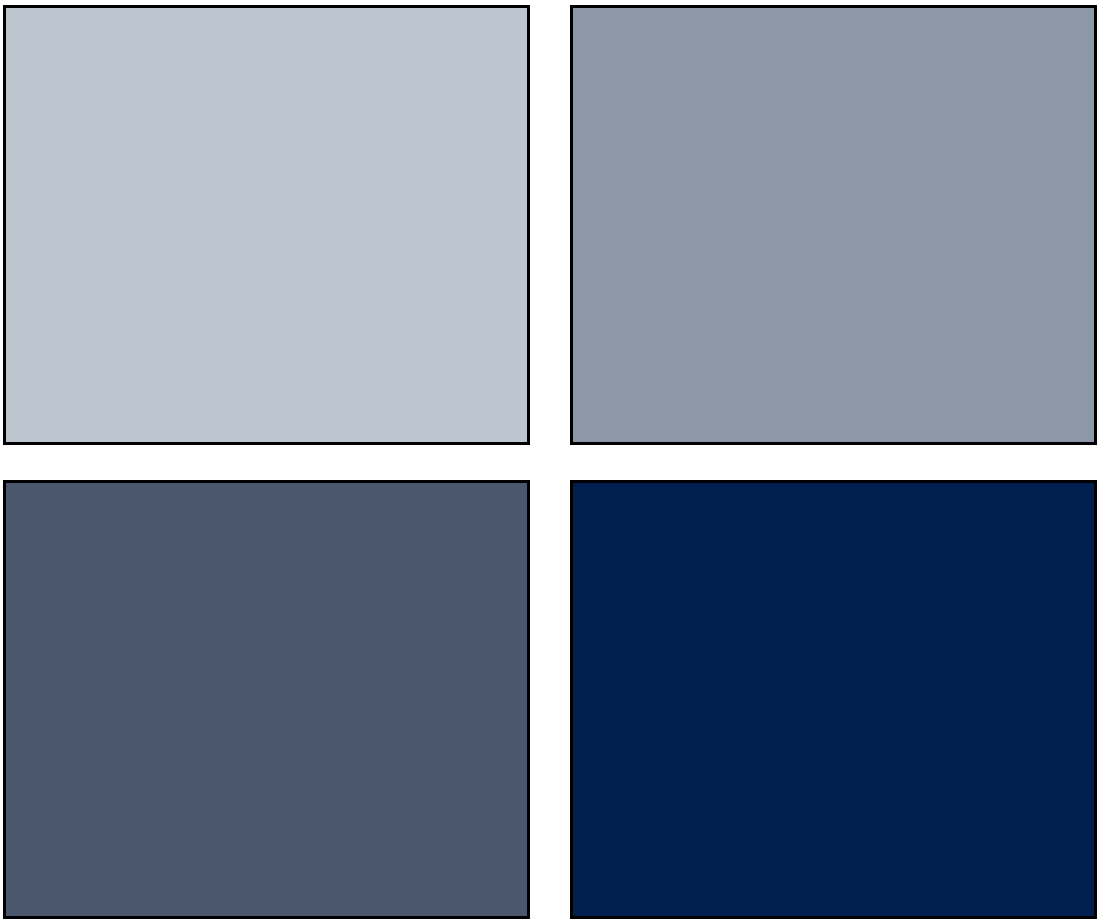


Abbildung C.1: *Dargestellt sind willkürlich ausgewählte Farben, die zu den in Abb. 8.8 (a), Kap. 8.5.1, dargestellten Rechnungen zur Farboptimierung durch Variation der Konzentration gehören. Von oben links nach unten rechts sind die Farben für die Konzentrationen* $c = 50\,$*g/l,* $c = 100\,$*g/l,* $c = 200\,$*g/l und* $c = 400\,$*g/l aufgeführt. Die weiteren Parameter der Rechnungen sind* $R = 3.4\,$*nm,* $A = 1.36$ *(aus den Experimenten übernommen, siehe Kap. 6.4),* $d = 0.025\,$*cm und* $\varrho_{TiN} = 5.43\,$*g/cm*^{3}*. Als Einbettmedium wurde* SiO_2 *angenommen.*

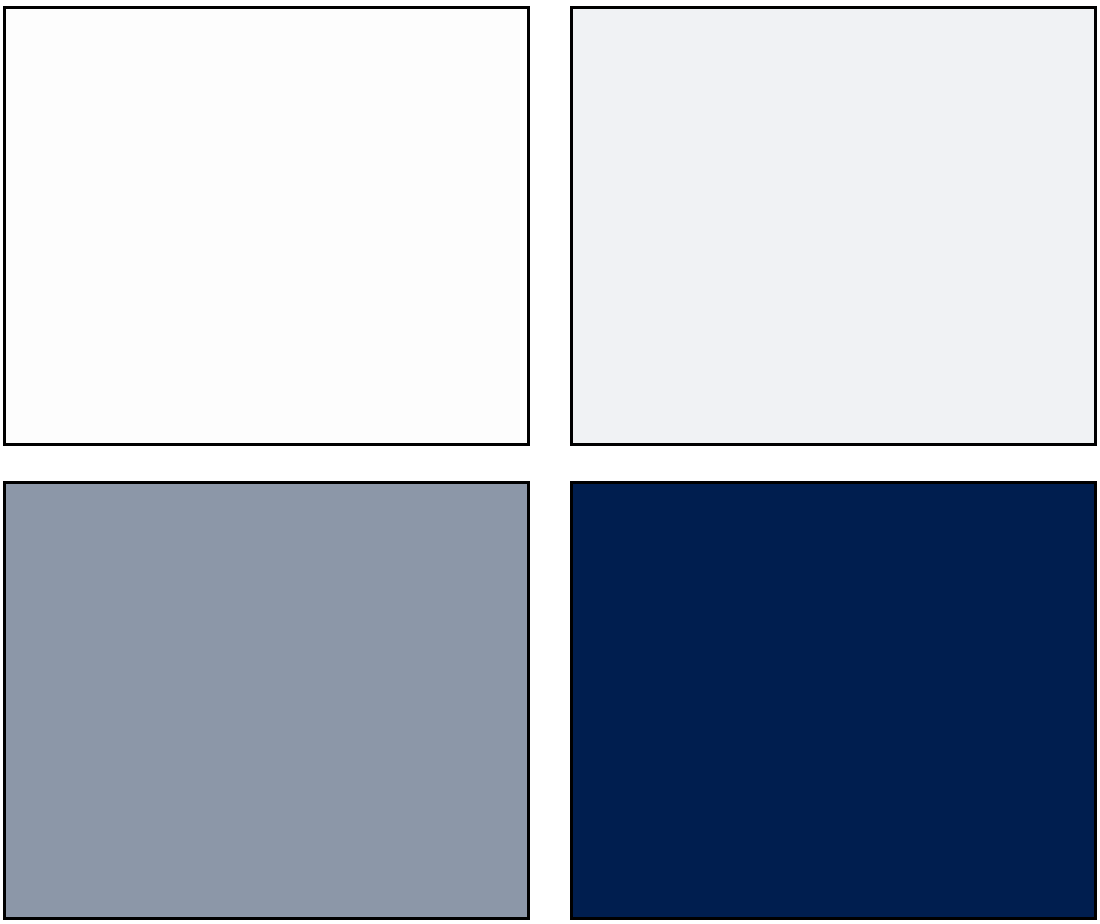


Abbildung C.2: *Dargestellt sind willkürlich ausgewählte Farben, die zu den in Abb. 8.8 (b), Kap. 8.5.1, dargestellten Rechnungen zur Farboptimierung durch Variation der Probendicke gehören. Von oben links nach unten rechts sind die Farben für die Dicken* $d = 2.5\,\mu$*m,* $d = 25\,\mu$*m,* $d = 250\,\mu$*m und* $d = 1$ *mm aufgeführt. Die weiteren Parameter der Rechnungen sind* $R = 3.4$ *nm,* $A = 1.36$ *(aus den Experimenten übernommen, siehe Kap. 6.4),* $c = 100$ *g/l und* $\varrho_{TiN} = 5.43$ *g/cm*^{3}*. Als Einbettmedium wurde* SiO_2 *angenommen.*

C.3 Änderung der Farbvalenz durch Variation von C_{ext}

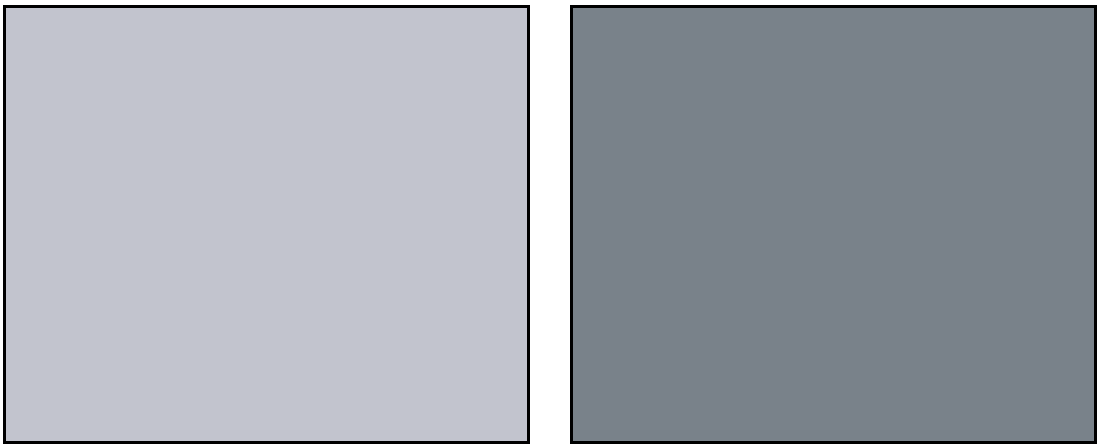


Abbildung C.3: *Dargestellt sind die Farben der in virtuelle Einbettmedien mit $\varepsilon_m = 1$ (links) und $\varepsilon_m = 10$ (rechts) eingebetteten TiN-Nanopartikel (siehe Abb. 8.9 (a), Kap. 8.5.2). Die Parameter der Rechnungen sind $R = 3.4\,nm$, $A = 1.36$ (aus den Experimenten übernommen, siehe Kap. 6.4), $d = 0.025\,cm$, $c = 100\,g/l$ und $\varrho_{TiN} = 5.43\,g/cm^3$.*

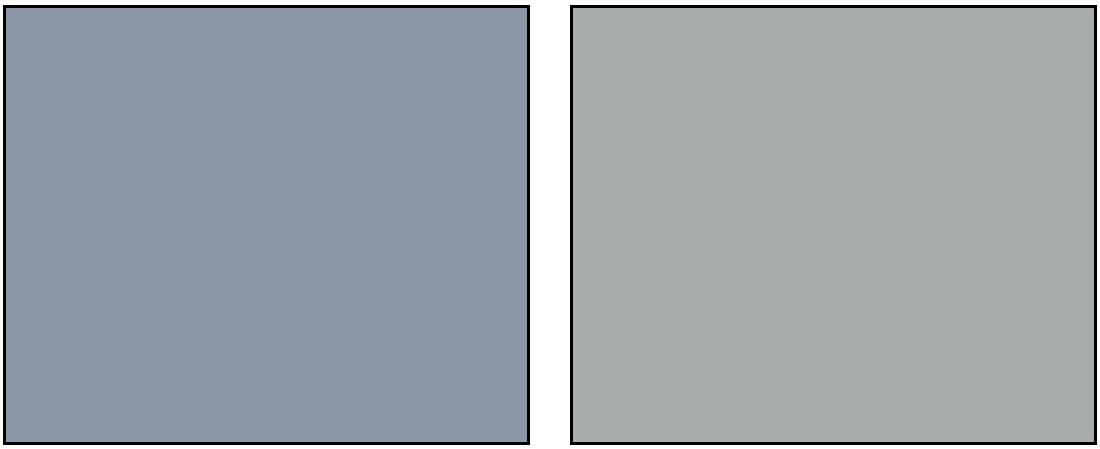


Abbildung C.4: *Dargestellt sind die Farben der Rechnungen für TiN-Nanopartikel mit Radien von $R = 5\,nm$ (links) und $R = 100\,nm$ (rechts) (siehe Abb. 8.9 (b), Kap. 8.5.2). Die Parameter der Rechnungen sind $A = 1.36$ (aus den Experimenten übernommen, siehe Kap. 6.4), $d = 0.025\,cm$, $c = 100\,g/l$ und $\varrho_{TiN} = 5.43\,g/cm^3$. Als Einbettmedium wurde SiO_2 angenommen.*

Abbildungsverzeichnis

2.1 Skizze der Nanopartikelstrahlanlage LUCAS 6
2.2 Durchflussdiagramm des Massenflussmessers 7
2.3 Skizze des Aufbaus zur UV-VIS-Spektroskopie 9
2.4 Spektrum der Xenon-Bogenlampe 10
2.5 Heizmodul für Oxidationsexperimente 11

3.1 Skizze des Messverfahrens zur Bestimmung der Extinktion 13
3.2 Post-Column Energiefilter 15
3.3 Skizze der Funktionsweise der EFTEM-Methode 15
3.4 Schematischer Aufbau einer SQUID-Spule 16
3.5 Beispiele für Stellen schwacher Kopplung in Supraleitern 17
3.6 Aufbauskizzen des SQUIDs 18

4.1 Kugelförmiges Nanopartikel im elektromagnetischen Feld 22
4.2 Skizze eines Partikelaggregats im elektromagnetischen Feld (Generalisierte Mie-Theorie) 29

5.1 Dreidimensionaler Farbraum 36
5.2 Lage der Farbtafel im dreidimensionalen Farbraum 37
5.3 Ableitung der Schwerpunktsregel für die Farbtafel 38
5.4 Spektralwertkurven zu den Primärvalenzen $\mathcal{R}$, $\mathcal{G}$ und $\mathcal{B}$ 41
5.5 Der Spektralfarbenzug in der Farbtafel 42
5.6 Spektralfarbenzug und Normvalenzen 44
5.7 Normspektralwertkurven 45
5.8 Normfarbtafel des 2°-Normvalenzsystems 46
5.9 Skizze des CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) Farbraums 47
5.10 Spektraler Verlauf der Lichtarten A, C, D65 und Xe 50

6.1 Phasendiagramm des Systems Ti–N 54
6.2 Dielektrische Funktion von TiN 55
6.3 TEM-Übersichtsaufnahmen von TiN-Nanopartikeln 58
6.4 Größen- bzw. Kantenlängenverteilung der TiN-Nanopartikel 59
6.5 XRD-Messung an TiN-Nanopartikeln 60
6.6 SAED-Beugungsaufnahme der TiN-Nanopartikel 60
6.7 SIMS-Analyse von TiN-Nanopartikeln 62
6.8 EELS-Spektrum der TiN-Nanopartikel 62
6.9 EFTEM-Aufnahmen von TiN-Nanopartikeln 63
6.10 Optische Extinktionsspektren von TiN-Nanopartikeln 64
6.11 Oxidation von deponierten TiN-Nanopartikeln 67

6.12 Halblogarithmische Auftragung der Peakposition in Abhängigkeit von der Sauerstoffeinwirkzeit . . . 67

7.1 Phasendiagramm des Systems Zr–N . . . 70
7.2 Dielektrische Funktion von ZrN . . . 71
7.3 TEM-Aufnahme von ZrN-Nanopartikeln . . . 73
7.4 Sonderfall quaderförmiger ZrN-Nanopartikel . . . 73
7.5 Teilchengrößenverteilungen von ZrN-Nanopartikeln . . . 74
7.6 Hochaufgelöste TEM-Aufnahme von ZrN-Nanopartikeln . . . 75
7.7 SAED-Beugungsaufnahme an ZrN-Nanopartikeln . . . 75
7.8 EFTEM-Untersuchungen an ZrN-Nanopartikeln . . . 76
7.9 SIMS-Analyse einer ZrN-Nanopartikelschicht . . . 77
7.10 UV-VIS Spektren von ZrN-Nanopartikeln . . . 78
7.11 Erste Simulationsversuche des ersten ZrN-Spektrums . . . 80
7.12 Für GMT-Rechnungen verwendetes Aggregat . . . 81
7.13 GMT-Simulationen des ersten ZrN-Spektrums . . . 82
7.14 GMT-Simulationen des zweiten ZrN-Spektrums . . . 83
7.15 GMT-Simulationen des dritten ZrN-Spektrums . . . 85
7.16 Optische Spektren der Oxidation von ZrN-Nanopartikeln . . . 86

8.1 Optische Spektren eingebetteter TiN-Nanopartikel . . . 88
8.2 Optische Spektren eingebetteter ZrN-Nanopartikel . . . 88
8.3 Farbkoordinaten von in verschiedene Medien eingebetteten TiN-Nanopartikeln . . . 91
8.4 Farbmetrische Simulationen eingebetteter TiN-Nanopartikel . . . 92
8.5 Farbkoordinaten von mit verschiedenen Konzentrationen in SiO_2 eingebetteten TiN-Nanopartikeln . . . 93
8.6 Experimentelle Ergebnisse der Farbanalyse von eingebetteten ZrN-Partikeln . . . 95
8.7 Farbmetrische Rechnungen für eingebettete ZrN/$ZrN_{0.5}O_{0.5}$-Kern-Hülle-Teilchen . . . 96
8.8 Farboptimierung durch rechnerische Variation der Konzentration und Schichtdicke . . . 100
8.9 Farboptimierung durch rechnerische Variation des Einbettmediums und des Radius . . . 102

9.1 Skizze zum Paramagnetismus in Metallen . . . 108
9.2 Verlauf der spontanen Magnetisierung bei Ferromagneten . . . 109
9.3 Spinausrichtung in einem Antiferromagneten . . . 110
9.4 Verlauf der Suszeptibilität eines Antiferromagneten . . . 111
9.5 Einfluss der Probengeometrie auf die Domänenstruktur . . . 112
9.6 Rotation der Spins in einer Bloch-Domänenwand . . . 113
9.7 Verlauf von Streufeld und Magnetisierung bei Bloch- und Néel-Wänden . . . 113
9.8 Hysterese eines Ferromagneten . . . 114
9.9 Field Cooling- und Zero Field-Cooling-Kurve zur Bestimmung von T_B . . . 117
9.10 Skizze einer Hystereseschleife mit Exchange Bias . . . 119
9.11 Abhängigkeit des Exchange Bias von der Dicke des Antiferromagneten (*Domain State*-Modell) . . . 121

10.1 Phasendiagramm des Ni–O-Systems . . . 124
10.2 Dielektrische Funktion von Nickel . . . 125
10.3 Dielektrische Funktion von Nickeloxid . . . 125
10.4 TEM-Übersichtsaufnahmen von Ni-Nanopartikeln . . . 128
10.5 Teilchengrößenverteilungen der Ni-Nanopartikelproben . . . 129

10.6 Farbige Elementverteilungskarten der EFTEM-Analyse zur Bestimmung der mittleren Hüllendicken der Nickel-Proben . . . 130
10.7 Positionsabhängige EFTEM-Signale von Ni und O beim Scan über einen Nanopartikel 131
10.8 SAED-Beugungsbild der mit ca. $400\,^{\circ}$C geheizten Ni-Nanopartikelprobe . . . 133
10.9 HRTEM-Aufnahme verschiedener Ni-Nanopartikeltypen . . . 134
10.10 EELS-Spektren der Nickelproben . . . 135
10.11 Ausgewählte optische Spektren der Ni-Nanopartikelprobe X . . . 137
10.12 Ausgewählte optische Spektren der Ni-Nanopartikelprobe Y . . . 137
10.13 Ausgewählte optische Spektren der Ni-Nanopartikelprobe Z . . . 138
10.14 Erweiterte Mie-Rechnungen für Ni/NiO-Kern-Hülle-Teilchen . . . 139
10.15 Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur (Probe A) . . . 142
10.16 Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur (Probe B) . . . 143
10.17 Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur (Probe C) . . . 144
10.18 Fit der ZFC-Kurve der Probe A bei $100\,$mT . . . 147
10.19 Fit der ZFC-Kurve der Probe B bei $100\,$mT . . . 147
10.20 Fit der ZFC-Kurve der Probe C bei $100\,$mT . . . 148
10.21 Bestimmung der Irreversibilitätstemperaturen T_{irr} . . . 149
10.22 Hysteresen der Nanopartikel-Probe A . . . 151
10.23 Hysteresen der Nanopartikel-Probe B . . . 152
10.24 Hysteresen der Nanopartikel-Probe C . . . 153
10.25 Vergleich der Koerzitivfelder der Proben A, B, C in Abhängigkeit von der Temperatur . 154
10.26 Vergleich des Exchange Bias der Proben A, B, C in Abhängigkeit von der Temperatur . 155
10.27 Schnitt durch das kubische Kern-Hülle-Modellpartikel . . . 156

C.1 Änderung der Farbvalenz durch Änderung der Konzentration: Farbdarstellungen . . . 178
C.2 Änderung der Farbvalenz durch Änderung der Probendicke: Farbdarstellungen . . . 179
C.3 Änderung der Farbvalenz durch Änderung des Einbettmediums: Farbdarstellungen . . . 180
C.4 Änderung der Farbvalenz durch Änderung des Einbettmediums: Farbdarstellungen . . . 180

Tabellenverzeichnis

2.1 Spezifische Wärme und Dichte für Argon und Stickstoff 7

5.1 Tabelle der aus den Grundfarben Rot, Grün und Blau erzeugbaren Mischungen 36

6.1 Kristallstrukturdaten für die fünf stabilen Phasen im Ti–N-System 54
6.2 Daten der für die TEM-, XRD- und SIMS-Analyse verwendeten TiN-Nanopartikelproben 57
6.3 Daten der Teilchengrößenverteilung der TiN-Nanopartikel 59
6.4 Experimentelle Werte für d_{hkl} von TiN-Nanopartikeln 61
6.5 Resonanzposition und -breite der Spektren aus Abb. 6.10 65

7.1 Stabile Phasen des Zr–N-Systems 69
7.2 Daten der zur Charakterisierung genutzten ZrN-Nanopartikelproben 72
7.3 Daten der Teilchengrößenverteilungen von ZrN-Nanopartikeln 74
7.4 Daten der SAED-Untersuchung von ZrN-Nanopartikeln 75
7.5 Parameter für die Simulationen aus Abb. 7.11 80
7.6 Parameter für die GMT-Simulationen des ersten ZrN-Nanopartikelspektrums 82
7.7 Parameter für die GMT-Simulationen des zweiten ZrN-Nanopartikelspektrums 83
7.8 Parameter für die GMT-Simulationen des dritten ZrN-Nanopartikelspektrums 85

8.1 Experimentelle Daten der für die farbmetrische Analyse präparierten TiN-Proben . . . 90
8.2 Experimentelle Daten der für die farbmetrische Untersuchung präparierten ZrN-Proben 94

10.1 Kristallstrukturdaten der festen Phasen im Ni–O-System 124
10.2 Effektive Massendicken der zur TEM-Charakterisierung produzierten Ni-Nanopartikelproben 127
10.3 Daten zur Größenverteilung und Oxidhüllendicke der Ni-Nanopartikel 127
10.4 Auswertung der Daten der Feinbereichsbeugung aus Abb. 10.8 133
10.5 Literaturdaten der Absorptionskanten von Nickel, Sauerstoff und Mangan 135
10.6 Effektive Massendicken der für die magnetischen Untersuchung hergestellten Proben . 140
10.7 Temperaturen T_{max} der Proben A, B, C bei $5\,\mathrm{mT}$ 145
10.8 Auswertung der Messdaten der Proben A, B, C bei $100\,\mathrm{mT}$ 146
10.9 Irreversibilitätstemperaturen T_{irr} 149

A.1 Farbkoordinaten für TiN-Nanopartikel eingebettet in MgF_2 166
A.2 Farbkoordinaten für TiN-Nanopartikel eingebettet in SiO_2 167
A.3 Farbkoordinaten für TiN-Nanopartikel eingebettet in Al_2O_3 167
A.4 Farbkoordinaten für TiN-Nanopartikel eingebettet in TiO_2 168
A.5 Farbkoordinaten für TiN-Nanopartikel eingebettet in SiO_2 (Teil 2) 171
A.6 Farbunterschiede ΔE_{ab} (TiN-Proben) 172

B.1 Farbkoordinaten für ZrN-Nanopartikel eingebettet in MgF_2 174
B.2 Farbkoordinaten für ZrN-Nanopartikel eingebettet in SiO_2 175
B.3 Farbkoordinaten für ZrN-Nanopartikel eingebettet in Al_2O_3 176
B.4 Farbunterschiede ΔE_{ab} (ZrN-Proben) 176

Literaturverzeichnis

[1] C. Thirion, W. Wernsdorfer, D. Mailly: Nat. Mat. **2** (8), 524-527 (2003)

[2] U. Kreibig, M. Vollmer: *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1995)

[3] M. Quinten: Appl. Phys. B **73** (4), 317-326 (2001)

[4] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fähling and R. Felix: JMMM **201**, 413-419 (1999)

[5] L. Néel: Ann. Géophys. **5**, 99 (1949)

[6] W. F. Brown, Jr.: J. Appl. Phys. **39**, 993 (1968)

[7] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean: Phys. Rev. **102** (5), 1413-1414 (1956)

[8] Y. D. Yao, Y. Y. Chen, C. M. Hsu, H. M. Lin, C. Y. Tung, M. F. Tai, D. H. Wang, K. T. Wu, and C. T. Suo: NanoStruct. Mater. **6**, 933-936 (1995)

[9] Y. D. Yao, Y. Y. Chen, M. F. Tai, D. H. Wang, H. M. Lin: Mater. Sci. Eng. A **217/218**, 281-285 (1996)

[10] J. Nogués, I. K. Schuller: J. Magn. Magn. Mater. **192**, 203-232 (1999)

[11] H. Natter, M. Schmelzer, and R. Hempelmann: Journal of Materials Research **13** (5), 1186-1197 (1998)

[12] R. Przeniosło, R. Winter, H. Natter, M. Schmelzer, and R. Hempelmann, W. Wagner: Phys. Rev. B **63**, 054408 (2001)

[13] A. Duteil, G. Schmid, W. Meyerzaika: Journal of the Chemical Society – Chemical Communications (1), 31-32 (1995)

[14] P. Kubelka und F. Munk: Zeitschr. f. techn. Physik **11a**, 593-601 (1931)

[15] B. Maheu, J. N. Letoulouzan, and G. Gouesbet: Appl. Opt. **23** (19), 3353-3362 (1984)

[16] B. Maheu and G. Gouesbet: Appl. Opt. **25** (7), 1122-1128 (1986)

[17] R. Pecenka: *Nanostrukturierte Farbpigmente: Vom Experiment zum Schülerpraktikumsversuch* (Schriftliche Hausarbeit im Rahmen der Ersten Staatsprüfung für das Lehramt für die Sekundarstufe II, RWTH Aachen, 2003)

[18] V. Schneider: *Eigenschaften von Nickel Nanopartikeln und deren Oxidhüllen* (Diplomarbeit, RWTH Aachen, 2004)

[19] M. Gartz: *Clusterphysik mit LUCAS, einer neuartigen Laser-Nanoteilchen-Quelle höchster Leistung* (Aachener Beiträge zur Physik der Kondensierten Materie Bd. 31, Wissenschaftsverlag Mainz, Aachen, 2001)

[20] G. Bour: *Production and characterisation of novel kinds of cluster matter and their behaviour under the influence of hydrogen and oxygen* (Dissertation, RWTH Aachen, 2003)

[21] Benutzerhandbuch *Massendurchflussmesser und -regler für Gase* (Bronkhorst HI-TECH B. V.)

[22] I. S. Grigoriev, E. Z. Meilikhov (editors): *Handbook of Physical Quantities* (CRC Press, Boca Raton, 1997)

[23] Benutzerhandbuch *Einstrahl-Vielkanalspektrometer MCS 400/410/420/430/440* (Zeiss, 1993)

[24] R. Haugsrud: Corrosion Science **45** (1), 211-235 (2003)

[25] F. Hofer, P. Warbichler und W. Grogger: Spektrum der Wissenschaft **10**, 48-54 (1998)

[26] Broschüre der Firma Gatan: *Gatan Imaging Filter* (2001)

[27] http://www-hrem.msm.cam.ac.uk/research/EFTEM/EFTEM.html

[28] M. Blome: *Charakterisierung von ohmschen Titan/Aluminium-Kontakten auf Silizium-dotiertem Galliumnitrid mit der Augerelektronenspektroskopie und der energiefilternden Transmissionselektronenmikroskopie* (Aachener Beiträge zur Physik der Kondensierten Materie Bd. 32, Wissenschaftsverlag Mainz, Aachen, 2003)

[29] http://www.qdusa.com/products/brochures/sepPDF/mpms13a.pdf

[30] H. Ibach, H. Lüth: *Festkörperphysik, Einführung in die Grundlagen* (4. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1995)

[31] Mike McElfresh: *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System* (Quantum Design, 1994)

[32] C. F. Bohren, D. R. Huffman: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley Professional Paperback Edition, Wiley, New York, 1998)

[33] A. Pinchuk and U. Kreibig: New Journal of Physics **5**, 151.1-151.15 (2003)

[34] B. N. J. Persson: Sur. Sci. **281**, 153-162 (1993)

[35] M. Quinten and U. Kreibig: Appl. Opt. **32** (30), 6173-6182 (1993)

[36] Commission Internationale de l'Éclairage: *CIE Publication 15.2 – Colorimetry* (CIE, Wien, 1986)

[37] Bergmann-Schaefer: *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Bd. 3 – *Optik* (H. Niedrig (Hrsg.), 9. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York, 1993)

[38] Deutsche Normen: DIN 5033 – *Farbmessung*, Teil 1-9

[39] International Centre for Diffraction Data, JCPDS Datenblatt 38-1420 (1997); W. Wong-Ng *et al.*: Powder Diffraction **2** (3), 191-203 (1987)

[40] Gmelin-Institut (Hrsg.): *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie* (System-Nummer 41, 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1951)

[41] D. R. Lide (Editor-in-Chief): *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (78th Edn., CRC Press, Boca Raton, 1997)

[42] http://www.webelements.com

[43] I. Montero, C. Jiménez and J. Perrière: Sur. Sci. **251**/**252**, 1038-1043 (1991)

[44] M. Wittmer, J. Noser and H. Melchior: J. Appl. Phys. **52** (11), 6659-6664 (1981)

[45] S. Gwo *et al.*: Appl. Phys. Lett. **74** (8), 1090-1092 (1999)

[46] T. B. Massalski (Editor-in-Chief): *Binary Alloy Phase Diagrams* (2nd Edn., ASM International, 1990)

[47] http://www.iupac.org/goldbook/P04501.pdf

[48] E. D. Palik (editor): *Handbook of Optical Constants of Solids II* (Academic Press, San Diego, 1991)

[49] J. C. Mori, P. Serra, E. Martínez, G. Sardin, J. Esteve, J. L. Morenza: Appl. Phys. A **69** [Suppl.], S699-S702 (1999)

[50] J. Bonse, H. Sturm, D. Schmidt, W. Kautek: Appl. Phys. A **71**, 657-665 (2000)

[51] K. Obata, K. Sugioka, K. Toyoda, H. Takai, K. Midorikawa: Appl. Phys. A **69** [Suppl.], S715-S718 (1999)

[52] B. Major, R. Ebner, P. Zięba, W. Wolczyǹski: Appl. Phys. A **69** [Suppl.], S921-S923 (1999)

[53] B. V. Reddy and S. N. Khanna: Phys. Rev. B **54** (3), 2240-2243 (1996)

[54] Persönliche Mitteilung von Dr. Th. E. Weirich, Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie, RWTH Aachen

[55] A. Reinholdt, R. Pecenka, A. Pinchuk, S. Runte, A. L. Stepanov, Th. E. Weirich, and U. Kreibig: Eur. Phys. J. D **31**, 69-76 (2004)

[56] J. Humlichek, A. Nebojsa, J. Hora, M. Strasky, J. Spoustac, T. Sikola: Thin Solid Films **332**, 25-29 (1998)

[57] H. Zhang and E. H. Kisi: J. Phys.: Condens. Matter **9** (11), L185-L190 (1997)

[58] A. Hilger: *Grenzflächen-Analyse durch Mie-Plasmon-Spektroskopie an Edelmetallclustern* (Dissertation, RWTH Aachen, http://sylvester.bth.rwth-aachen.de/dissertationen/2003/054/03_054.pdf, 2001)

[59] D. Wu, Z. Zhang, W. Fu, X. Fan, H. Guo: Appl. Phys. A **64**, 593-595 (1997)

[60] Gmelin-Institut (Hrsg.): *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie* (System-Nummer 42, 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1958)

[61] A. L. Ivanovskii, N. I. Medvedeva, and S. V. Okatov: Inorganic Materials **37** (5), 459-465 (2001)

[62] K. Schwarz and H. Ripplinger, A. Neckel: Z. Phys. B - Condensed Matter **48**, 79-87 (1982)

[63] P. Prieto, F. Yubero, E. Elizalde and J. M. Sanz: J. Vac. Sci. Technol. A **14** (6), 3181-3188 (1996)

[64] J. C. François, J. Casset, G. Chassaing, P. Gravier, and M. Sigrist: J. Appl. Phys. **58** (10), 3841-3845 (1985)

[65] M. Nose, M. Zhou, E. Honobo, M. Yokota, S. Saji: Surface and Coatings Technology **142-144**, 211-217 (2001)

[66] A. Straboni, L. Pichon, T. Girardeau: Surface and Coatings Technology **125**, 100-105 (2000)

[67] A. Reinholdt, R. Detemple, A. L. Stepanov, T. E. Weirich, U. Kreibig: Appl. Phys. B **77**, 681-686 (2003)

[68] Persönliche Mitteilung von Dr. Th. E. Weirich, Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie, RWTH Aachen

[69] International Centre for Diffraction Data, JCPDS-Datenblatt 35-0753 (1997)

[70] International Centre for Diffraction Data, JCPDS-Datenblatt 20-0684 (1997)

[71] International Centre for Diffraction Data, JCPDS-Datenblatt 42-1164 (1997)

[72] A. Cassinese, M. Iavarone, and R. Vaglio, M. Grimsditch and S. Uran: Phys. Rev. B **62** (21), 13915-13918 (2000)

[73] A. Schlegel, P. Wachter, J. J. Nickl and H. Lingg: J. Phys. C **10**, 4889-4896 (1977)

[74] Softwareprogramm MQAGGR, M. Quinten, ulmi.quinten@t-online.de

[75] S. Venkataraj, O. Kappertz, R. Jayavel, M. Wuttig: J. Appl. Phys. **92** (5), 2461-2466 (2002)

[76] Bergmann-Schaefer: *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Bd. 6 – *Festkörper* (W. Raith (Hrsg.), de Gruyter, Berlin, New York, 1992)

[77] Ch. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik* (13., korrigierte Auflage, Oldenbourg, München, Wien, 2002)

[78] K. H. Fischer: phys. stat. sol. (b) **116** (2), 357-414 (1983)

[79] A. Aharoni in: J. L. Dormann, D. Fiorani (Hrsg.): *Magnetic Properties of Fine Particles – Proceedings of the International Workshop on Studies of Magnetic Properties of Fine Particles and their Relevance to Materials Science, Rome, Italy, November 4-8, 1991* (North-Holland, Amsterdam, London, New York, Tokio, 1992)

[80] S. Mørup, E. Tronc: Phys. Rev. Lett. **72** (20), 3278-3281 (1994)

[81] A. Aharoni: J. Appl. Phys. **57** (10), 4702-4705 (1985)

[82] W. Feller: *An Introduction to Probability Theory and Its Applications* (Volume II, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1971)

[83] H. Richter: *Wahrscheinlichkeitstheorie* (*Grundlehren der Mathematischen Wissenschaften*, Band 86, 2. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1966)

[84] M. Meincken: *Magnetische Eigenschaften von periodisch angeordneten Nanopartikeln aus Nickel* (Diplomarbeit, Universität Konstanz, 1998)

[85] U. Nowak and K. D. Usadel, J. Keller, P. Miltényi, B. Beschoten, and G. Güntherodt: Phys. Rev. B **66**, 014430 (2002)

[86] J. Keller, P. Miltényi, B. Beschoten, and G. Güntherodt, U. Nowak and K. D. Usadel: Phys. Rev. B **66**, 014431 (2002)

[87] Gmelin Institut (Hrsg.): *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie – Nickel – Eigenschaften des Elements* (Teil AII - Lieferung 1, 8. Auflage, Verlag Chemie, 1967)

[88] Gmelin Institut (Hrsg.): *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie – Nickel – Elektrochemisches Verhalten, Chemisches Verhalten, Nachweis und Bestimmung* (Teil AII - Lieferung 2, 8. Auflage, Verlag Chemie, 1968)

[89] Gmelin Institut (Hrsg.): *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie – Nickel – Verbindungen bis Nickel-Polonium* (Teil B - Lieferung 2, 8. Auflage, Verlag Chemie, 1966)

[90] G. V. Samsonov (Hrsg.): *The Oxide Handbook* (II. Edition, IFI/Plenum Data Company, New York, 1982)

[91] *Lexikon der Physik* (Band 4, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 2000)

[92] E. D. Palik (editor): *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, San Diego, 1985)

[93] I. Physikalisches Institut 1A der RWTH Aachen, gesputterte dünne Schicht

[94] International Centre for Diffraction Data, JCPDS-Datenblatt 04-0850 (1997)

[95] International Centre for Diffraction Data, JCPDS-Datenblatt 47-1049 (1997)

[96] Center for X-ray Optics and Advanced Light Source: *X-ray Data Booklet* (Second Edition, Lawrence Berkley National Laboratory, 2001); http://xdb.lbl.gov

[97] Persönliche Mitteilung von Dr. Th. E. Weirich, Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie, RWTH Aachen

[98] Persönliche Mitteilung von A. Tillmanns, II. Physikalisches Institut IIa der RWTH Aachen

[99] A. Ernst, P. Bruno *in*: Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, *Annual Report 2000*, S. 52-53

Danksagung

Zum Schluss möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt und die das Arbeitsklima am I. Physikalischen Institut so angenehm gestaltet haben. Des Weiteren danke ich unseren Kooperationspartnern, die in besonderem Maße zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Im Speziellen möchte ich folgende Personen erwähnen:

- Herrn Prof. Dr. U. Kreibig, der mir die Möglichkeit gegeben hat, diese interessante Arbeit anzufertigen, gilt mein besonderer Dank. Er stand immer für Diskussionen zur Verfügung, die oft zu neuen Impulsen und Anregungen führten.

- Herrn Prof. Dr. G. von Plessen danke ich für die Übernahme des Koreferats dieser Arbeit.

- Herrn Prof. Dr. M. Wuttig möchte ich für die Unterstützung der Clustermateriegruppe während und insbesondere in der Endphase meiner Promotion danken.

- Herrn Prof. Dr. J. Mayer danke ich für die enge Kooperation mit dem Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie der RWTH Aachen, in deren Rahmen wesentliche Bausteine dieser Arbeit entstanden sind.

- Herrn Dr. Th. E. Weirich danke ich für die hervorragenden TEM-Analysen aller in dieser Arbeit präsentierten Nanopartikelmaterialien, für seine stete Diskussionsbereitschaft und die Bereitstellung der Infrastruktur für die Konvertierung der elektronischen TEM-Bilder.

- Bei Herrn Prof. Dr. G. Güntherodt und Herrn Dr. Beschoten bedanke ich mich für die Kooperation bei der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Ni/NiO-Kern-Hülle-Nanopartikel und bei Frau A. Tillmanns für deren Vermessung und für hilfreiche Diskussionen.

- Herrn Dr. A. L. Stepanov danke ich für die langjährige Zusammenarbeit an der Apparatur LUCAS, die fruchtbaren Diskussionen und seine hilfreichen Anregungen.

- Herrn Dr. A. Pinchuk sei für seine Unterstützung bei der theoretischen Analyse der TiN-Spektren, für seine MATHEMATICA-Routinen und die vielen Diskussionen über die theoretischen Aspekte meiner Arbeit gedankt.

- Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn R. Pecenka und Herrn V. Schneider bedanken, deren Hausarbeit im Rahmen der Ersten Staatsprüfung bzw. Diplomarbeit ich betreuen durfte. Sie haben mit ihrem Tatendrang und wissenschaftlichen Interesse zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

- Herrn S. Runte möchte ich dafür danken, dass er mir bei vielen Experimenten tatkräftig zur Hand gegangen ist und mich bei einigen langwierigen Auswertungen unterstützt hat.

- Herrn Priv.-Doz. Dr. M. Quinten danke ich für seine Vorarbeiten auf dem Gebiet der Farbmetrik von Nanopartikeln, seine Unterstützung bei der Einarbeitung in dieses Thema und für sein offenes Ohr für Wünsche und Verbesserungsvorschläge in Bezug auf seine Simulationsprogramme MQMIE und MQCOLOR.

- Herrn Dr. R. Detemple und Herrn H. Dieker sei mein Dank für die SIMS- und XRD-Analysen der TiN- und ZrN-Nanopartikel ausgesprochen.

- Herrn Dr. S. Venkataraj danke ich für die Bereitstellung der dielektrischen Funktionen von Zirkonoxinitriden, die mir die Simulation der optischen Spektren der ZrN-Nanopartikel ermöglichten.

- Bei Herrn Kirchhoff und der gesamten mechanischen Werkstatt des I. Physikalischen Instituts möchte ich mich für die stets unkomplizierte und gute Zusammenarbeit sowie die schnelle Bearbeitung unserer Aufträge bedanken.

- Herrn Dohmen danke ich für die Reparatur der Spannungsversorgung des Elektronenstrahlverdampfers, ohne die die farbmetrischen Untersuchungen wesentlich kürzer ausgefallen wären als sie in dieser Arbeit präsentiert wurden.

- Bei Herrn D. Wagner möchte ich mich für die gute Büroatmosphäre, die netten Gespräche, die Diskussionen und die Hilfen in technischen Fragen bedanken.

- Von Bedeutung war die Unterstützung unserer Arbeit durch die technischen Mitarbeiter des I. Physikalischen Instituts. Mein Dank gilt deswegen Herrn M. Huppertz und Herrn S. Hermes, die uns bei Wartungsarbeiten und anderen technischen Problemen zur Seite standen.

- Bei Herrn G. Kluck-Ehlen möchte ich mich für die Bearbeitung und Klärung der verwaltungstechnischen Probleme während meiner Arbeit bedanken.

- Frau J. Elbert danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und stets freundliche Art.

Ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich immer unterstützt hat, und meinen Freunden und Bekannten, die mir das Leben in Aachen angenehm gemacht und für mich einen wertvollen Ausgleich zu meiner Arbeit geschaffen haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Alexander Reinholdt
Geburtsdatum:	24. August 1973
Geburtsort:	Uelzen
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Schulische Ausbildung

1980 - 1984:	Besuch der Mauritius-Grundschule Ebstorf
1984 - 1986:	Besuch der Orientierungsstufe Ebstorf
1986 - 1993:	Besuch des Lessing-Gymnasiums Uelzen
Mai 1993:	Allgemeine Hochschulreife (Abitur)

Studium

1994 - 2001:	Studium der Physik (Diplom) an der RWTH Aachen
2000 - 2001:	Diplomarbeit bei Prof. Dr. U. Kreibig mit dem Thema: *Elektrische Untersuchungen an Nanopartikel-Aggregaten*
März 2001:	Diplomprüfung an der RWTH Aachen

Promotion

2001 - 2005:	Promotion am I. Physikalischen Institut der RWTH Aachen bei Prof. Dr. U. Kreibig

Beschäftigung als wissenschaftlicher Angestellter am I. Physikalischen Institut der RWTH Aachen:
Betreuung von Praktika und Übungen zur Festkörperphysik I und II, Aufbau von Experimenten zur Vorführung in Vorlesungen der Experimentalphysik; Betreuung von Studenten während ihrer Abschlussarbeit (Diplomarbeit bzw. Hausarbeit im Rahmen der 1. Staatsprüfung)